FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE

135. BAND

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

135. BAND

MIT 62 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1952

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 135. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Asmus, E., Über die photometrische Chrombestimmung in Wolframstählen. Mit 5 Textabbildungen 179

Bode, H., und **G. Henrich,** Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut in Blei mit Hilfe von Kupferron 98

Brüggemann, J., W. Krauss und **J. Tiews,** Zur Methodik der chemischen Vitamin A- und D-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden. I. Allgemeines und Methodik mit Antimonpentachlorid. Mit 5 Textabbildungen 241

Castiglioni, A., Beitrag zur analytischen Chemie des Cyclohexanons 110

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Über Piperazinbestimmung. VI. Mitteilung . 413

Erdey, L., und **G. Rady,** Mikrobestimmung des Goldes. Mit 7 Textabbildungen 1

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. I. Mitteilung: Die alkalimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure. Mit 3 Textabbildungen 321

Geiersberger, K., und **A. Durst,** Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. I. Mitteilung: Ein neues colorimetrisches Tellur-Bestimmungsverfahren. Mit 4 Textabbildungen 11

Geiersberger, K., Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. II. Mitteilung: Der Nachweis von Selen im Tellur und von Tellur im Selen. Mit 3 Textabbildungen 15

Geiersberger, K., Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. III. Mitteilung: Die maßanalytische Bestimmung von Selen und Tellur nebeneinander. Mit 1 Textabbildung 18

Grassner, F., Bestimmung von Schwefelspuren in organischen Stoffen. Mit 2 Textabbildungen 186

Heinrich, H. C., Eine einfache Methode zur colorimetrischen Bestimmung der B_{12}-Vitamine. I. Mitteilung. Mit 4 Textabbildungen 251

Huditz, F., und **H. Flaschka,** unter Mitarbeit von **J. Petzold,** Die Fällung des Phosphat-Ions mit Magnesium neben Calcium- und anderen Metall-Ionen sowie seine maßanalytische Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure 333

Köszegi, D., und **I. Barcsay,** Gewichts- und maßanalytische Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen 349

Mahr, C., und **W. Brömer,** Der Nachweis von Chlorid neben den anderen Halogeniden 107

Mattner, J., Manganometrische Bestimmung von Bariumperoxyd 415

Rzymkowski, J., Fluorescenz-Indicatoren in Verbindung mit festen Luminophoren zur Kontrolle photographischer Bäder im Dunkeln 409

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen II. Mit 2 Textabbildungen 258

Schneider, H., Ein Beitrag zur Extraktionsanalyse 191

Seite

Schwarz, R., J. Johann und **A. Zörner**, Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd nebeneinander. Mit 1 Textabbildung 161

Schönamsgruber, M., Die potentiometrische Bestimmung von 0,0′-Diäthyl-0-p-Nitrophenylthiophosphat (E 605) bzw. des homologen Dimethylesters, des 0,0′-Dimethyl-0-p-Nitrophenylthiophosphats in üblichen Handelspräparaten. Mit 3 Textabbildungen 23

Szabó, Z. G., L. Csányi und **H. Galiba,** Katalytische Studien in der analytischen Chemie. II. Mitteilung: Die jodometrische Bestimmung des Peroxysulfat-Ions mit Hilfe von Mischkatalysatoren 269

Tomula, E. S., O. Juutinen und **P. Tanskanen,** Über die jodometrische Titration des Nickels mit Thiosulfat 265

Veltmann, G. H., Verfahren zur Schnellbestimmung der Phosphorsäure aller Löslichkeitsformen und Konzentrationen in Düngemitteln und Rohphosphaten mit dem lichtelektrischen Colorimeter 340

Vidic, E., Eine neue Schnellmethode zur Untersuchung von Urin auf Opiate und deren Derivate 81

Weber, E., Bemerkung zur Bestimmung von DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) und HCCH (Gamma-Hexachlorcyclohexan) nebeneinander durch indirekte Analyse 113

Zeumer, H., und **W. Fischer,** Beitrag zur Analyse von E 605-Präparaten . . 401

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Flammenphotometrie (F. H. Elliot; L. Brealey und R. E. Ross; L. Brealey; E. Ryssing; E. C. Proehl und W. P. Nelson; A. L. Conrad und W. C. Johnson; J. Vuorinen und O. Mäkitie; R. E. Mosher, E. J. Bird und A. J. Boyle) 36

Polarographie (G. S. Smith; Orlemann und Kolthoff; J. J. Lingane; W. Furness; P. Delahay; J. E. B. Randles; L. Airey; S. Weidmann; P. Delahay; J. E. B. Randles; A. Ševčik; G. H. Osborn; E. G. Ford; St. Miholić; J. S. Ljalikov; A. C. Bogorad und S. N. Aleksandrov; W. Stross; D. Cozzi und S. Vivarelli; J. J. Lingane; I. M. Kolthoff und R. A. Johnson; F. L. English; MacIlvaine; F. L. English; I. A. Korschunov, Z. B. Kuznecova und M. K. Schtschennikova; P. J. Elving und C. S. Tang; K. Hennig und R. Burkhardt; P. Herasymenko und Z. Tyvonuk; J. Heyrovsky, J. Smoler und J. Stastny; L. Schwaer; R. Burkhardt; A. S. Kirillova und I. A. Korschunov; C. H. Hale; P. A. Giguère und D. Lamontagne; B. Bitter; Y. Rusconi, D. Monnier und P. E. Wenger; G. Semerano; N. Ja. Chlopin, N. S. Litvinova und K. P. Privalova; I. A. Korschunow, A. S. Kirilova, M. K. Schtschennikova und L. N. Sazanova; F. Ender und H. Steeg; F. Weygand, A. Wacker und P. Büchmann; H. Onrust und B. Wöstmann; E. B. Hershberg, J. K. Wolfe und L. F. Fieser; D. Monnier, Z. Besso und P. E. Wenger) 38

Papierchromatographie (A. H. Gordon; F. Turba; A. Roudier; T. I. Williams; H. H. Strain; D. L. Clegg; R. H. Müller und D. L. Clegg; L. Rutter; R. H. Müller und D. L. Clegg; H. Longenecker; J. K. Miettinen und A. I. Virtanen; R. M. Ma und Th. D. Fontaine; R. H. Müller und D. L. Clegg; R. H. Müller und D. L. Clegg; Ch. Yanofsky, E. Wassermann und D. M. Bonner; K. F. Urbach; W. Q. Wolfson, C. Cohn und W. A. Devaney; R. J. Williams und H. Kirby; L. B. Rockland und M. S. Dunn; W. H. Longenecker; P. P. Hopf; S. P. Datta, B. G. Overell und M. Stack-Dunne; H. K. Mitchell und F. A. Haskins; G. N. Kowkabany und H. G. Cassidy; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; O. Janet Draper und A. L. Pollard; Th. Wieland und L. Wirth; S. M. Partridge; G. Brante; R.

Seite

B. Fisher, D. S. Parsons und G. A. Morrison; R. C. Brimley; L. S. Fosdick und R. Q. Blackwell; R. J. Block; Th. Wieland und E. Fischer). Mit 6 Abbildungen 52

Infrarotanalyse (J. M. Hunt, M. P. Wisherd und L. C. Bonham; O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight und D. Swerm; M. F. Bell; R. R. Hibbard und A. P. Cleaves; F. W. Rose; D. Milsom; W. R. Jacoby und A. R. Rescorla; M. J. O'Neal, jr.) 116

Massenspektrometrie (W. R. Vaughan, W. T. Boyd, D. I. McCane und G. J. Sloan; S. Soloway; A. O. Nier; S. M. Rock; R. A. Brown; A. Langer und R. E. Fox; J. G. Gorman, E. J. Jones und J. A. Hipple; A. J. Dempster; A. E. Shaw und W. Rall; A. O. Nier, E. P. Ney und M. G. Inghram) 119

Chromatographie (D. F. Durso, E. D. Schall und R. L. Whistler; R. L. Whistler und D. F. Durso; E. Cremer und R. Müller; F. Prior; H. Brockmann und E. Beyer; J. M. Miller und J. G. Kirchner; M. Beroza; F. Acree und H. L. Haller; W. S. Wise; A. C. Neish; H. J. Nijkamp, L. L. Ramsey und W. J. Patterson; R. M. Hanson und C. W. Gould; C. Granger und J.-P. Zwilling; Gordon; J. Sternberg, J. Colas und T. Kahn; J. Valentin und G. Kirchübel; Lennartz; R. E. H. Nicholas; K. Wendel; K. Wendel; E. C. Spaeth und D. H. Rosenblatt; S. P. Datta und B. G. Overell; A. K. Al-Mahdi und C. L. Wilson) 122

Hochfrequenz-Titrationen (K. Anderson und D. Revinson; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt) 193

Der Verlauf von Stromspannungskurven in Lösungen (C. Bertin) 195

Fortschritte in elektrochemischen Methoden (N. Howell Furman) 195

Spektralanalyse (C. Feldman, M. B. Hawkins, M. Murray und D. R. Ward; V. G. Perry, W. M. Weddell und E. R. Wright; L. H. Ahrens und L. G. Gorfinkle; F. Farhan; M. J. Peterson; E. Roux und Husson) 196

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Analyse binärer Legierungen (A. Boettcher und E. Hellwig). Mit 1 Abbildung 197

Ein Verhältnisverfahren der spektrophotometrischen Analyse (J. A. Perry, R. G. Sutherland und N. Hadden) 199

Spektrophotometrischer Vergleich des Absorptionsvermögens von Flüssigkeiten (J. H. Jones, G. R. Clark und L. S. Harrow) 199

Strömungs-Photometer (R. C. Hawes, R. R. Davis, H. H. Cary und A. O. Beckman) 199

Verbessertes photoelektrisches Nullpunkts-Absorptiometer (J. W. Nicholas) 200

Neues photoelektrisches Keilcolorimeter (Fr. Franzen und H. Göden) . . . 200

Photoelektrisches Mikronephelometer (A. C. Mason) 200

Papierchromatographie (K. Wallenfels; E. Pacsu, T. P. Mora und P. W. Kent; S. M. Partridge; G. Marini-Bettolo-Marconi und S. Guarino; E. L. Hirst und J. K. N. Jones; M. Somogyi; A. E. Flood, E. L. Hirst und J. K. N. Jones; N. Albon und D. Groß; Ping Shu; J. Montreuil; F. R. Hiscox und N. J. Berridge; M. Renard; F. Brown und L. P. Hall; V. S. Govindarajan und M. Sreenivasaya; G. Ågren und T. Nilsson; R. O. Atkinson, R. G. Stuart und R. E. Stuckey; S. Ruhemann; A. J. Landua und J. Awapara; S. Moore und W. H. Stein; L. B. Rockland und M. S. Dunn; L. A. Ae. Sluyterman und H. J. Veenendaal; R. Consdon, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; C. E. Dent; A. J. Woiwod; C. G. Pope und M. F. Stevens; Th. Wieland, K. Schmeiser, E. Fischer und H. Maier-Leibnitz; R. A. Boissonnas; Hanes und Isherwood; R. A. Boissonnas; S. M. Partridge; R. A. Boissonnas; S. Moore und W. H. Stein) 201

Substituierte Benzidine und verwandte Verbindungen als Reagenzien (R. Belcher und A. J. Nutten) 209

Anwendung von Pyramidon als Reagens (L. Villanua-Fungairiño) 211

Seite

p-Thiolacetylamino-acetylaminobenzol als Reagens (F. Buscarons und F. Capitán) 211

Vitamin B_1 als Reagens (H. Wachsmuth) 211

Wichtigkeit bekannter katalytischer und induzierter Reaktionen (Ph. W. West) 212

Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Permanganat (P. Baertschi) . . 212

Analyse von binären und tertiären Flüssigkeitsgemischen (A. E. Karr, W. M. Bowes und E. G. Scheibel) 212

Theoretische Grundlagen der Farbreaktionen organischer Reagenzien mit anorganischen Ionen (W. I. Kuznecov; V. I. Kuznecov; V. I. Kuznecov) 212

Trioxymethyl-aminomethan (J. H. Fossum, P. C. Markunas und J. A. Riddick; R. G. Bates und G. D. Pinching) 215

Acidimetrische Titration von Alkalichloriden und Hydrochloriden organischer Basen in Eisessiglösung (T. Higuchi und J. Concha) 215

Einstellung von Cer(IV)-sulfatlösung (J. P. Watson) 216

Verwendung von o-Dianisidin als Redoxindicator (G. Milazzo und L. Paolini) 216

o-Dianisidin in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen als Indicator (F. Sierra und J. Hernández-Cañavate) 217

Xylencyanol FF als Redoxindicator (H. M. Tomlinson, O. T. Aepli und H. M. Ebert) 217

Vicometrische Titration (S. J. Green und A. Draycott) 217

Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen mit Kaliumkupfer(III)-perjodat (G. Beck) 217

p_H-Messung (A. A. Schtscherbakov; R. Loosjes; J. Boeke; M. Déribéré; A. Levasseur; R. G. Bates, G. D. Pinching und E. R. Smith) 218

Neuartige Absorptionspipette für Orsatapparate (H. W. Hodgson und W. Angel; D. C. Tsikliss). Mit 2 Abbildungen 220

Neues Verfahren zur direkten Bestimmung von Wasserstoff in CO_2-haltiger Luft durch Messen der Wärmeleitfähigkeit (C. C. Minter und L. M. J. Burdy) 221

Analyse von Gasgemischen nach der Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit (V. G. Fastovskij und A. E. Rovinskij) 222

Polarographie (H. W. Hodgson und J. H. Glover; D. Cozzi und S. Vivarelli). Mit einer Abbildung 276

Konduktometrische Analyse mit gleichgerichteter Radiofrequenz (G. G. Blake) 277

Verdünnungsmethode mit stabilen Isotopen zur Bestimmung der Nicotinsäure (N. R. Trenner, R. W. Walker, B. Arison und C. Trumbauer) . . . 277

Radiometrische Titrationen mit radioaktivem Silber als Indicator (A. Langer) 278

Nachweis von Wasserstoffperoxyd (D. J. Savage) 279

Bestimmung von radioaktivem Jod in biologischem Material (J. E. Rall, H. W. Johnson, M. H. Power und A. Albert; A. L. Chaney) 279

Radiochemische Bestimmung von Astatin (W. M. Garrison, J. D. Gile, R. D. Maxwell und J. G. Hamilton) 279

Trennung von Radium D, Radium E und Polonium (G. Bouissières und Ch. Ferradini) 280

Chemiluminiscente Indicatoren (F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz) 280

Papierchromatographie (R. Markham und J. D. Smith; E. M. Brumberg; S. Rosebeck; R. H. Müller und E. N. Wise; H. P. Kaufmann; H. P. Kaufmann; H. P. Kaufmann; H. P. Kaufmann und J. Budwig; H. P. Kaufmann und J. Budwig; M. Lederer; R. T. Williams und H. Kirby;

Seite

R. A. Evans, W. H. Parr und W. C. Evans; F. Jaminet; G. Pincus; Williams und Kirby; Ch. F. Huebner; M. L. Karnovsky und M. J. Johnson; P. B. Baker, F. Dobson und A. J. P. Martin; J. W. Albans und P. B. Baker; J. S. Harrison; A. L. Haskins jr., A. J. Sherman und W. M. Allen) 281

Ionenaustausch (H. P. Gregor, K. M. Held und J. Bellin; J. D'Ans und E. Blasius; J. A. Dean; R. Klement und R. Dmytruk; G. Gabrielson und O. Samuelson; T. Kleinert und E. Srepel; N. Ariyama; A. Jindra und J. Pohorsky; L. Anyas-Weisz, J. Solms und H. Deuel) 290

Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen (F. L. Hahn; H. Malissa; J. Gillis) 297

Rolle der organischen Reagenzien (F. Feigl; Ph. W. West) 298

Verwendung von halbmikrochemischen Analysenverfahren (Ch. L. Rulfs) . 298

Wasserbestimmung nach Karl Fischer (J. S. Wiberley; W. Ciusa und E. Moroni; A. G. Jones; J. Mitchell jr., L. R. Kangas und W. Seaman). Mit 1 Abbildung 298

Die Regeln der Probenahme und der Einfluß der Probenahme auf die Untersuchungsergebnisse (R. Laroche) 300

Eigenartige Entmischungserscheinungen bei inhomogenen pulverigen Körpern (A. Dolique) 300

Literatur (F. B. Martinez) 354

Ein neuartiges Prinzip der Präzisions-Colorimetrie (C. F. Hiskey; C. F. Hiskey, J. Rabinowitz und I. G. Young) 354

Papierchromatographie (H. R. Bentley und J. K. Whitehead; Th. B. Gage und S. H. Wender; R. Munier und M. Macheboeuf) 355

Berylliumfluoridkomplex (F. Feigl und A. Schaeffer) 357

Komplexone (R. Přibil; R. Přibil; R. Přibil, Z. Koudela und B. Matyska; R. Přibil und V. Sedlář; R. Přibil und E. Hornychová) 359

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Gehaltbestimmung von Lithiumaluminiumhydrid-Lösung (H. Felkin) . . . 64

Bestimmung von Kupfer und Nickel (A. P. Terent'ev und E. Ruchadze) . . 64

Polarimetrische (amperometrische) Titration von Kupfer, Thallium (I), Silber und Wolframsäure (R. Kalvoda und J. Zýka; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; O. H. Müller; J. Heyrovský und S. Berezický; M. Spálenka; I. M. Kolthoff und Y. D. Pan) 65

Mikrobestimmung von Silber (H. Gotô und Y. Kakita) 66

Genauigkeit der Zinktitration mit Kaliumhexacyanoferrat (II) (Y. Oka und T. Kanno) 66

Colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Alizarinrot S (C. A. Parker und A. P. Goddard) 67

Qualitativer Nachweis der Phosphate (R. Neu) 67

Qualitativer halbmikrochemischer Nachweis von Sulfit-Ion neben Carbonat-Ion (J. A. Lundin) 68

Bestimmung sehr kleiner Mengen Sulfit, Thiosulfat oder Rhodanid (H. Gotô und T. Shiokawa) 68

Maßanalytische Bestimmung des Fluors (J. F. Ellis und W. K. R. Musgrave; Stross; Milton und Mitarbeiter) 68

Jodometrische Eisenbestimmung (L. Deibner) 69

Seite

Nickel- und Palladiumnachweis mit Dimethylglyoxim (F. Burriel-Marti und F. Pino-Perez) 69

Mikrobestimmung von Osmium (T. Shiokawa) 70

Bestimmung von Iridium neben Rhodium (W. A. E. McBryde und M. L. Cluett) 70

Die selektive Sauerstoffbestimmung in kleinen Gasmengen (K. Kordesch und A. Marko) 362

Alkalimetalle (Ch. E. White, M. H. Fletcher und J. Parks; P. Palkin; A. V. Nikolaev und A. A. Sorokina; V. I. Kuznezov; R. Belcher und A. J. Nutten; F. Morton; A. C. Mason) 362

Kupfer (J. Hoste, A. Heiremans und J. Gillis; A. A. Zanko und L. I. Pantelejewa; A. Liberti und E. de Cesaris; G. Norwitz) 365

Silber (R. Gauguin; L. Chopin; G. Norwitz; Ju. G. Titova; P. Krumholz und H. Watzek; F. L. Hahn) 367

Gold (H. Schreiner, H. Brantner und F. Hecht; G. Norwitz) 368

Acidimetrische Berylliumbestimmung (V. K. Zolotuchin) 369

Magnesium, Calcium (A. P. Toropov und G. B. Pasovskaja; E. Bovalini und E. Mannucci; L. R. Williams; G. Schwarzenbach und H. Gysling; H. Ostertag und E. Rinck) 369

Zink, Cadmium (L. Bertiaux; H. Barnes; R. Fabre, R. Truhaut und C. Bourdène) 371

Bestimmung von einwertigem Quecksilber (F. Burriel-Marti, F. Lucena-Conde und S. Martín-Arenas) 373

Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber(II)-, Kupfer(II)- und Kobalt(II)-Salz (V. Hovorka und L. Diviš) 373

Nachweis und Bestimmung der Borsäure (J. A. Gautier und P. Pignard) . . 417

Aluminium (L. M. Kul'berg und I. S. Mustafin; T. Gaspar-y-Arnal und J. Miner-Liceaga) 418

Alkalimetrische Bestimmung von Aluminium, Cadmium, Kobalt, Zink, Quecksilber, Kupfer und Antimon (F. J. Coetzee) 419

Bestimmung von Scandium (L. Pokras und P. M. Bernays) 421

Spektrophotometrische Bestimmung von Cer (A. T. Medalia und B. J. Byrne) 421

Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Siliciumcarbid (J. Baron) 422

Photometrische Bestimmung der Kieselsäure als Silicomolybdänblau (C. Ferrari; R. K. Iler und P. S. Pinkney) 422

Gravimetrische Mikrobestimmung des Germaniums (F. Hecht und G. Bartelmus; W. Geilmann und K. Brünger; G. R. Davies und G. Morgan; I. P. Alimarin und O. A. Aleksejewa) 423

Zinn (C. Kenyon und T. C. J. Ovenston; V. K. Zolotuchin; A. Molotkova und V. K. Zolotuchin) 423

Potentiometrische Bestimmung von Zinn(II)-chlorid und von Zinksalz (D. F. Swinehart) 424

Titanbestimmung (F. Bischoff) 424

Zirkonium (A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao; M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao; C. F. Koelsch; A. A. Astanina und E. A. Ostroumov) 424

Thorium (T. K. S. Murthy, B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao; D. S. N. Murty und Bh. S. V. Raghava Rao) 426

Kleine Ammoniakmengen in Hydrazinlösungen (E. F. Wiebke) 427

Seite

Bestimmung von Stickoxyd und Stickstofftetroxyd in ihren Mischungen (G. C. Whitnack, Cl. J. Holford, E. St. Cl. Gantz und G. B. L. Smith; L. H. Milligan) 427

Nitrit (F. Burriel-Martí und R. Suárez-Acosta; T. M. Oza, V. T. Oza und N. L. Dilpali) 427

Mikromaßanalytische Nitratbestimmung (W. Leithe) 428

Anwendung von Monoäthanolamin zum Mikronachweis von Phosphor- und Arsensäure (J. P. Rjazanov und L. V. Čurmanteeva) 428

Wismut (G. Norwitz; J. A. Scherrer, R. K. Bell und W. D. Mogennan; A. I. Busev) 428

Vanadin (A. Gottlieb; A. Morette und G. Gaudefroy; S. I. Gusev, R. G. Bejles und E. V. Sokolova) 430

Bestimmung von Sulfat in Gegenwart von Eisen (N. Gandolfo) 431

Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat (A. D. Miller) 432

Farbreaktionen auf Sulfate, Selenate, Phosphate, Wolframate (V. I. Kuznecov) 432

Spektrophotometrische Bestimmung von Tellur (R. A. Johnson und F. P. Kwan) 433

Molybdän (S. Seifter und B. Novic; G. H. Ayres und B. L. Tuffly) 434

Uran (M. Gerhold und F. Hecht; F. Hecht und A. Gründwald; L. S. Birks und E. J. Brooks) 434

Mangan (W. Prodinger; K. Kimura und Y. Murakami; A. A. Bombelli; F. Giolotti; A. A. Bombelli; G. Goffart, G. Michel und Th. Pitance; G. Duyckaerts; I. G. Young und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey; W. S. Fyfe) 436

Rhenium (S. Tribalat; E. E. Malouf und M. G. White) 438

Fluor (J. H. Saylor, C. H. Deal jr., M. E. Larkin, M. E. Tavenner und W. C. Vosburgh; J. F. Miller, H. Hunt und E. T. McBee; F. R. Cropper; H. v. Zeppelin) 439

Chlor, Brom, Jod (Mc D. Duxbury; E. Schulek und E. Pungor; E. Schulek und P. Endröi; E. Schulek und P. Endröi; T. C. J. Ovenston und W. T. Rees; G. H. Cheesman und K. W. Allen) 440

Eisen (T. Gaspar-y-Arnal und J. Miner-Liceaga; J. C. Wells; F. C. Hummel und A. H. Willard; L. K. Reitz, A. S. O'Brien und T. L. Davis; G. W. Thompson und J. M. Schreyer; N. Gandolfo) 442

Kobalt, Nickel (A. J. Llacer und J. A. Sozzi; S. Gordon und J. M. Schreyer; R. Scholder und H. Weber; V. P. Živopiscev; Gusev; F. Burriel-Martí und F. Pino-Pérez; Ph. W. West und Ch. G. de Vries; M. Bobtelsky und C. Heitner; R. C. Ferguson, R. C. Voter und Ch. V. Banks) 444

Platinmetalle (D. E. Ryan; D. E. Ryan; A. M. Sá; G. H. Ayres und A. S. Meyer jr.) 447

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Mikro-Verbrennungsofen (G. Ingram). Mit 3 Textabbildungen 71

Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas (A. Dirscherl und H. Wagner). Mit 2 Textabbildungen 72

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (J. J. Naughton und M. M. Frodyma) 73

Mikromethoden zur raschen Bestimmung von C, H, S und Halogenen (G. Ingram; R. Belcher und C. E. Spooner; P. W. Elving und W. R. Elroy; R. Belcher und C. E. Spooner) 73

Seite

Schnellmikrobestimmung von Alkalimetallen in organischen Substanzen (F. Martin) 74

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (C. L. Ogg, C. O. Willits, C. Ricciuti und J. A. Connelly) 450

Kjeldahl-Aufschluß zur Mikrobestimmung von heterocyclischem Stickstoff (L. M. White und M. C. Long; E. P. Clark; G. E. Secor, M. C. Long, M. D. Kilpatrick und L. M. White) 450

Volumetrische Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Schwefel in organischen Substanzen (H. Wagner und F. Bühler) 451

Mikrobestimmung von Brom in organischen Substanzen (G. Kainz) 452

Mikrobestimmung von Schwefel in N-haltigen organischen Substanzen (W. Padowetz; H. Wagner und F. Bühler) 453

Schwefelbestimmungsmethode nach W. Zimmermann (W. Kirsten und C. Carstens) 453

Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (R. N. Boos und J. B. Conn) 454

Spektrophotometrische Bestimmung des Phosphors in organischen Phosphaten (W. R. Simmons und J. H. Robertson) 454

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Bestimmung von Brom und Chlor in pflanzlichen Nahrungsmitteln (I. Bellucci und R. de Gori) 130

Bestimmung des Jodgehaltes in Früchten und anderen pflanzlichen Lebensmitteln (R. B. Campbell und E. G. Young). Mit 1 Abbildung 130

Literatur (G. Gassner) 301

Bestimmung von Kupfer, Silber und Wismut in Nahrungsmitteln (I. G. Družinin und P. S. Kislicyn) 301

Bestimmung von Nitrit und Nitrat in eiweißhaltigen Stoffen (H. Hänni; L. Jendrassik und E. Falczik-Szabó) 301

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Untersuchung von Kupferlegierungen auf Spuren von Quecksilber (W. L. Miller und L. E. Wachter; N. S. Kuzyatina). Mit 1 Abbildung 74

Bestimmung von Magnesiumoxyd (P. Remy-Genneté und A. Ramuz; P. Remy-Genneté und J. Bourhis) 76

Schnellbestimmung von Calcium in Agglomerat (Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova) 76

Colorimetrische Bestimmung von Chrom in Glas (A. Gottlieb und F. Hecht) 77

Bestimmung von Chlorid in Silicatgesteinen (P. K. Kuroda und E. B. Sandell) 77

Bestimmung von Quarz neben Silicaten (N. A. Talvitie; H. Hirsch und W. Dawihl; W. Steger) 77

Bestimmung von Thorium in Monazitsand (N. K. Dutt) 78

Absorptionsmethode zur Bestimmung des gebundenen (Konstitutions-) Wassers in Eisenerzen (J. Baron) 79

Colorimetrische Bestimmung von Chrom, Nickel, Kobalt und Kupfer in Eisenerzen (J. Aubry und G. Laplace; Young; Wells) 80

Bestimmung von Quecksilber in Weizen (H. J. McCoach; F. L. Kozelka) . . 80

Literatur (P. Heermann; R. Sieber) 131

Analyse von carburiertem Wassergas (M. Shepherd) 132

Seite

Bestimmung von Kohlenstoffmonoxyd in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgasen (R. P. Thomas, L. Donn und H. Levin) 133

Stahl, Eisen (A. Berger, J. Pirotte, R. Muylle und A. Juliard; K. Swoboda; N. F. Kriwschlykow und M. S. Platonow; L. Bertiaux, Chataignier, B. Em. Jaboulay, A. Lassieur, Lemoine und Miel; M. Lacombe und J. Varetto; J. Bleton, S. Mischonsniky, G. Coin und P. Bastien; D. J. Carney, J. Chipman und N. J. Grant; B. E. Jaboulay; B. M. Fowler; L. A. Wooten und W. G. Guldner; H. Gotô und Y. Kakita; G. Gavioli und E. Traldi; E. Hammarberg; Y. Kakita; Y. Kakita; Y. Kakita; R. F. Goddu und D. N. Humè; Cl. Beermann und H. Hartmann; R. B. Golubcova; B.-E. Jaboulay; E. Sudô; H. Gotô und Y. Kakita; W. L. Miller, J. Geld und M. Quatinetz; E. Piper und H. Hagedorn; G. A. Butjenko, G. E. Bekleschowa und E. A. Sorotschinskij) 133

Insekticide, Pflanzenschutzmittel (Organisation mondiale de Santé; L. B. Norton und B. Schmalzriedt; I. A. A. Ketelaar und I. E. Hellingman; L. E. Jones und J. A. Riddick; M. E. Auerbach) 145

Erdöl und Erdölprodukte (N. G. Adams und D. M. Richardson; Ward; T. D. Parks und L. Lykken; H. Umstätter; C. G. Scott; W. Leithe; G. H. Beaven, L. F. Forster und C. N. Thompson; A. E. Spakowski, A. Evans und R. R. Hibbard; A. V. Grosse und R. C. Wackher; R. E. Snyder und R. O. Clark; V. M. Platkovskaya und S. G. Vatkina; V. A. Smith, W. E. Delaney, W. J. Tancig und J. C. Bailie; G. Calingaert; F. W. Lamp, H. L. Miller und G. E. Noakes; H. R. Hughes und F. P. Hochgesang; L. S. Birks, E. J. Brooks, H. Friedman und R. M. Roe; Th. D. Parks und L. Lykken; Th. D. Parks und L. Lykken; S. I. Sinjakova, M. S. Borovaja und K. A. Gavrikova) 148

Seifen, Waschmittel (Rauscher; H. Machemer; A. Accinelli; E. Marini; C. Fuchs; C. Fuchs; Cl. Bauschinger; A. Hintermaier; J. P. Wolff; J. P. Riley; T. P. Hilditch, R. A. Morton und J. P. Riley; F. L. Hahn; A. Hintermaier; H. Schwerdtner) 155

Identifizierung der Kupplungskomponenten in p-Toluolazoarylamino-Farbstoffen (L. Robert und R. F. Milligan) 160

Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs in Böden (J. M. Bremner; D. D. van Slyke und J. Folch) 160

Literatur (K. Winnacker und E. Weingaertner) 222

Bestimmung des Magnesiumgehalts in pflanzlichem Material (A. J. Sterges und W. H. MacIntire; D. S. Mikkelsen und S. J. Toth) 223

Colorimetrische Mikrobestimmung von Calcium in Extrakten von Pflanzengewebe (A. J. McGregor; W. M. Marriott und J. Howland) 224

Colorimetrische Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial (J. Watson; J. Cholak, D. M. Hubbard und R. E. Burkey) 224

Mikrobestimmungsmethoden von Aluminium im Boden (J. Chabannes und G. Barbier) 225

Gehalt an wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure in Düngemitteln (E. A. Epps; C. J. Barton) 225

Vitamin C-Bestimmung in Pflanzenprodukten (T. B. Čiljap) 226

Bestimmung der Feuchtigkeit im Tabak (C. F. M. Fryd und P. R. Kiff) . . 226

Bestimmung der Nitraminokohlensäurederivate (R. P. Zimmermann und E. Lieber) 226

Bestimmung des Wassergehaltes und des Reinheitsgrades von Xanthogenaten und Dithiocarbamaten (A. L. Linch) 227

Bestimmung von kleinen Hydrochinonmengen (R. Belcher und W. I. Stephen) 227

Bestimmung von 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure in Acetarsol (C. W. Ballard) 228

Seite
Fluorometrische Bestimmungsmethode von Benzil (S. Sass und J. Goldenson) 229
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Anthracen in Rohanthracenrückständen (F. P. Hazlett, R. B. Hannan und J. H. Wells; F. W. Banes und L. T. Eby; J. J. Heigl, M. F. Bell und J. U. White; D. D. Tunnicliff, R. S. Rasmussen und M. L. Morse) 229
Bestimmung von Divinylbenzol in dehydriertem Diäthylbenzol (R. P. Marquardt und E. N. Luce) 230
Bestimmung von Polyoxyäthylenstearat (R. V. MacAllister und R. J. Lisk) 231
Styrolisierte Öle und Alkydharze (B. Bokhout; J. Rinse) 231
Bestimmung von monomerem Styrol in Polystyrol (J. E. Newell) 231
Analyse von nylonartigen Polymeren (J. Haslam und M. Clasper) 232
Gerbstoffbestimmung in Blatt- und Krautdrogen (K. Herrmann; Löwenthal; Kobert; Soos; Schulte) 232
Gummi, Kautschuk (K. E. Kress; I. M. Kolthoff und G. Gutmacher; H. Frey; H. Ginsberg; H. Frey; A. Saifer und F. D. Clark) 233
Quantitative Bestimmung einer geringfügigen Beimengung von Sand in Stärke (A. A. Mazo) 235
Bestimmung von vergärbarem Zucker in Sulfitablaugen (H. Doering) . . . 235
Untersuchungsmethoden von Dextrin (O. Wolff). Mit 1 Abbildung 235
p_H-Messung in Kaltwellflüssigkeiten (H. Freytag; F. Reimers) 236
Kleine Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft (C. J. Snijders) 302
Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Benzol (Bouillot und Berton; J. Bouillot) 302
Zwei Systeme von Kältefallen (R. D. Cadle, M. Rolston und P. L. Magill) . 303
Analyse von Tallöl und Tallölestern (E. Hezel; Sandermann) 303
Colorimetrische Bestimmung von Gallowachs (V. I. Kuznecov und Z. M. Pimenova) 305
Mikrobestimmung der Säurezahl (H. Lackner und H. Flaschka) 305
Naphthalin-Bestimmung in Teerölen (F. Eckert) 305
Quantitative Bestimmung von technischem Trikresylphosphat und der darin enthaltenen ortho-Komponente (W. Borgmann und G. A. Hunold) . . . 306
Neuer Nachweis der Tylose (H. Freytag; E. Weber; R. Neu) 306
Stickstoffbestimmung in Pflanzenmaterial und Futtermitteln (W. Irion). . 308
Literatur (H. Bahlsen; F. Sierp; C. Kröger) 374
Colorimetrische Bestimmung von Kalium in Bodenlösungen und Extrakten (M. Y. Shawarbi; E. Amdur) 375
Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure (J. H. Hamence und G. Taylor) 376
Analyse der Handelssorten von Natriumtriphosphat (B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe) 376

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Penicillin (R. Brunner und I. Spielmann; A. Luszczak und W. Reinhart; K. Ilver, O. J. Johansen und F. Reimers; B. Örtenblad; A. L. Jaroslavcev und A. N. Klimov; Scudi; A. L. Jaroslavcev) 377
Volumetrische Bestimmung von Streptomycin und Dihydrostreptomycin (R. Delaby und F. Stephan; E. E. Osgood und D. M. Graham; E. E. Osgood; C. M. Whitlock jr., A. D. Hunt jr. und S. G. Tashman) 380
Bestimmung von p-Aminohippursäure (C. Brun) 380
Spektrophotometrische Bestimmung von Tromexan (F. Rieders und C. M. Gruber jr.) 381

Seite
Nachweis von Polamidon, Dolantin und Morphin (E. Vidic; F. Panse) . . . 454
Photometrische Bestimmung kleiner Piperidinmengen (B. E. W. Nordenström) 455
Qualitative und quantitative Bestimmung von Acridin und Rivanol (A. K. Kostjakova) 455
Colorimetrische Bestimmung natürlicher Östrogene (C. Heusghem und M. Vliers) 456
Polarographische Bestimmung der natürlich vorkommenden Östrogene (C. Heusghem) 457

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Neue Bestimmungsmethode des Cholins (J. Cotte und E. Kahane; G. Duget und E. Kahane). Mit 1 Abbildung 237
Bestimmung von Cholin in biologischem Material (V. I. Trusov) 238
Colorimetrische Bestimmung kleinster Schwefelmengen (H. Roth). Mit 1 Abbildung 239
Einfache spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Acetaldehyd in Blut (Th. N. Burbridge, Ch. H. Hine und A. F. Schick) 240
Bestimmung anorganischer Stoffe in biologischem Material (A. G. Elicur; N. Urban und A. Stechern; E. C. Butterworth; G. C. H. Stone und J. W. Goldzieher; A. Rosenheim und H. Daehr; J. Colin; K. Kimura und Y. Murakami; E. B. Sandell; S. Ventura und E. J. King; H. Wolff; R. Vesterberg; R. Vesterberg und O. Sjöholm; F. W. Klemperer und A. P. Martin; M. Orange und H. C. Rhein; R. J. Garner; F. C. Heagy; R. E. Mosher, M. Itano, A. J. Boyle, G. B. Myers und L. T. Iseri; E. J. King, D. Bain, V. Pash; H. Rodeck und E. Lindgen; A. E. Sobel und A. Hanok; M. B. Jacobs; F. Vieböck und C. Brecher; G. Beck; J. im Obersteg und M. Kanter; Wolff; H. B. Salt; R. Vesterberg und O. Sjöholm; B. L. Griswold, F. L. Humoller und A. R. McIntyre; A. H. Ennor und L. A. Stocken; L. Ricciardi und S. Romano; C. Brun; L. A. Nalefski und F. Takano; P. E. Urone und H. K. Anders) 309
Mercurimetrische Bestimmung von Chlorid im Serum (J. S. Annino; O. und S. S. Schales; van Slyke und Hiller; Peters und van Slyke) 381
Mikrobestimmung von Stickstoff (D. Seligson und H. Seligson) 381
Jodometrische Aminostickstoffbestimmung (C. G. Pope und M. F. Stevens; H. M. Rauen, G. Leonhardi und M. Buchka) 382
Bestimmung von Alkohol in Blut und Urin (E. B. Parkes). Mit 1 Abbildung 382
Nachweis von Aceton im Harn (H. Kaiser) 383
Organische Säuren (S. N. Sinicyn; R. L. Markus; R. L. Markus; S. B. Barker und W. H. Summerson; H. T. Edwards; T. E. Friedmann, M. Cotonio und P. A. Schaffer; E. O. Errebro-Knudsen; P. Cartier und P. Pin; Ch. A. Hargreaves, M. D. Abrahams und H. B. Vickery; G. W. Pucher, A. J. Wakeman und H. B. Vickery; H. A. Krebs und L. V. Eggleston) . . . 383
Zuckerarten (A. Sols; M. Somogyi; A. Sols; H. Frank und E. Kirberger; M. G. Horowitz, H. M. Davidson, F. D. Howard und F. J. Reithel; R. R. Winzler) 386
Bestimmungsmethode von Inulin (G. E. Schreiner; J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein; D. Rolf, A. Surtshin und H. L. White; J. H. Roe) 388
Bestimmung von Arylaminen (M. Pesez) 389
Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Hexosaminen (Z. Dische und E. Borenfreund) 389
Aminosäuren (R. Moubasher und A. Sina; van Slyke; S. R. Mardašev und V. V. Mamaeva; B. Bakay und G. Toennis; J. Bennett, W. D. Davis und O. Schales; D. A. Cuverkalov und M. A. Torban; R. Kapeller-Adler;

Seite

F. Friedberg und L. M. Marshall; L. M. Marshall, J. M. Orten und A. H. Smith; L. M. Marshall, J. M. Orten und A. H. Smith; Sh. Sakaguchi; Sh. Sakaguchi; R. R. Grunert und P. H. Phillips; R. R. Grunert und P. H. Phillips) 390

Eiweißstoffe (G. Gornall, Ch. J. Bardawill und M. M. David; A. C. Kibrick; L. Pillemer und M. C. Hutchinson; F. Wokes und B. M. Still; R. Scharf; E. J. King; J. Haslam und D. C. M. Squirrell) 395

Bestimmung von Porphyrinen (F. E. de Salamanca und L. Carda-Aparici) 396

Bilirubinbestimmung im Harn (M. Halász und T. Engl; W. H. Goodson und Ch. Sheard; J. Bouma) 397

Bestimmung von 5,6-Dimethylbenzimidazol (G. E. Boxer und J. C. Rickards) 397

Arzneimittel (C. C. Porter und R. H. Silber; A. H. Eggerth, R. J. Littwin und J. Deutsch; A. Spinks; D. G. Moss; R. A. McAllister; D. Barkovic und V. Fintić) 398

Spezifische Reaktionen auf Dichlordiphenyldichloräthylen (R. Meyer und R. Delley) 400

Bestimmung anorganischer Stoffe in biologischem Material (M. F. Harrison; A. A. Scalamandre und A. H. Guerrero; V. Franco und B. Klein; F. Nesh und W. C. Peacock; S. B. Barker, M. J. Humphrey und M. H. Soley; J. W. Decker und H. S. Hayden; W. T. Salter und A. W. MacJohnston; B. T. D. van Porat; O. E. Budtz-Olsen; G. S. Husson) 457

Bestimmung von Cholesterin (F. F. Foldes und B. C. Wilson; R. Schoenheimer und W. M. Sperry) 460

Mikrobestimmung der Phospholipoide des Plasmas (D. B. Zilversmit und A. K. Davis) 461

Colorimetrische Bestimmung der Blutlipoide (J. H. Bragdon) 461

Bestimmung der gesamten neutralen 17-Ketosteroide im Harn (S. L. Tompsett; W. T. Beher und O. H. Gaebler; W. Zimmermann; A. F. Holtorff und F. C. Koch; A. Girard und G. Sandulesco) 461

Mikrobestimmung von Adrenalin (E. Sinodinos und R. Vuillaume; U. S. von Euler und U. Hamberg) 463

Bestimmung der Gentisinsäure in biologischem Material (P. Accoyer) . . . 464

Colorimetrische Bestimmung des Pyrimidingehaltes der Desoxyribonucleinsäure (A. Pircio und L. R. Cerecedo) 464

Colorimetrische Bestimmung der Folsäure in Gegenwart von Adenin (A. J. Glazko und L. M. Wolf; B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad, J. H. Boothe, J. H. Mowat, G. W. Waller, R. B. Angier, J. Semb; Y. Subba Row und A. de Grunigen; A. C. Bratton und E. K. Marshall) 464

Bestimmungsverfahren von Tryptophan (J. R. Spies) 465

Reaktion von aktiviertem Glycerindichlorhydrin mit Vitamin A (R. S. Allen und S. W. Fox; A. E. Sobel und H. Werbin) 465

Bestimmung der Gesamtnicotinsäure im Gewebe (H. C. Goldthorpe und D. Tippit) 466

Die Bestimmung von Riboflavin (A. P. Jansen) 466

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Alkoholbestimmungsmethoden in Leichenblut (Th. Friedemann und R. Klaas; E. M. P. Widmark; E. Weinig) 466

Nachweis von Äthylenglykol (N. B. Lapkina und V. A. Nazarenko) 467

Nachweis von Barbitalen und Analgeticis in Leichenteilen (H.-J. Goldbach; R. Opfer-Schaum; R. Opfer-Schaum) 467

Namen- und Sachverzeichnis 468

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität in Budapest

Mikrobestimmung des Goldes.

Von

LADISLAUS ERDEY und GEORG RADY.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. September 1951.)

Gold bestimmt man meistens gravimetrisch, nachdem es in langen und teuren Glühprozessen angereichert wurde, die viel reines Blei erfordern, das nicht immer zur Verfügung steht. Colorimetrische Verfahren von genügender Genauigkeit sind auch bekannt, doch erfordern sie eine vorherige Trennung des Goldes von störenden Metallen; zu dieser Trennung wird das Gold meist reduziert und dann mit Quecksilber oder Tellur angereichert[1]. Neuerdings wurden zur Bestimmung kleinster Goldmengen spektrographische Arbeitsmethoden veröffentlicht, denen aber auch eine Anreicherung vorangeht[2].

Durch unser Verfahren wird es ermöglicht, das Gold sofort nach dem Auflösen der Probe und Eindampfen der Lösung zu bestimmen; die störenden Ionen werden maskiert.

Die Reaktion zwischen Dithizon und Gold. Allgemein bekannt sind die vielen Anwendungsmöglichkeiten des von H. FISCHER in die analytische Chemie eingeführten Diphenylthiocarbazons (Dithizons) zur Bestimmung kleiner Metallmengen. Dithizon löst sich mit intensiv grüner Farbe in $CHCl_3$ und CCl_4, mit brauner Farbe in alkalischem Medium. In Wasser und Säuren ist es unlöslich. In festem Zustande und in Lösung oxydiert es sich langsam zu Diphenylthiocarbodiazon, das sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst; in anorganischen Mitteln ist es unlöslich. Abbildung 1 zeigt die Absorptionskurve der CCl_4-Lösung des Dithizons und seines Oxydationsproduktes im sichtbaren und ultravioletten Licht[3].

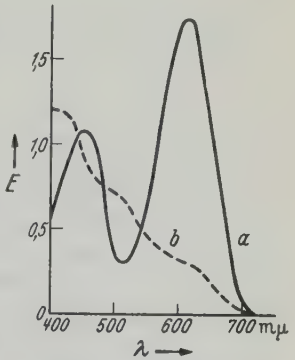


Abb. 1. Absorptionskurven des Dithizons (*a*) und seines Oxydationsproduktes (*b*).

Nach Literaturangaben[4, 5] gibt Gold mit Dithizon eine Farbreaktion, welche zum qualitativen Nachweis des Goldes geeignet ist. Wir benutzten diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Goldes[6].

Eine Gold(III)-chloridlösung von bekanntem Gehalt wurde mit Dithizon versetzt und das überschüssige Dithizon hierauf entfernt. Die

Absorption der in CCl_4-Lösung entstandenen gelbbräunlichen Färbung maßen wir mit verschiedenen Filtern. Vergleicht man die erhaltene Extinktionskurve (Abb. 2) mit der in Abbildung 1 dargestellten Kurve des Carbodiazons, so fällt die Ähnlichkeit sofort auf. Danach könnte man annehmen, daß das dreiwertige Gold das Dithizon zu Carbodiazon oxydiert, dessen Extinktion dann gemessen wird.

Um die tatsächlich stattfindende Reaktion festzustellen, führten wir eine Reihe von Versuchen aus. Zuerst untersuchten wir, ob das Gold sich in schwach saurer Lösung nach Vermischen mit Dithizon in der wäßrigen oder organischen Schicht befindet. Überschüssige Dithizonlösung in CCl_4 schüttelten wir mit Gold(III)-lösung und trennten die zwei Schichten sorgfältig voneinander. Die wäßrige Schicht filtrierten wir durch ein feuchtes, die organische Schicht nach mehrfachem Waschen mit angesäuertem Wasser durch ein trockenes Filtrierpapier. Nun wurden die Lösungen mit Salzsäure eingedampft und die Rückstände auf Kohlenelektroden spektrographiert. Die wäßrige Lösung enthielt höchstens spurenweise Gold. Vermischten wir eine bekannte Menge Gold (200—300 μg) mit überschüssigem Dithizon und bestimmten nachher annähernd den Goldgehalt der CCl_4-Schicht, so fanden wir je nach Arbeitsweise 70—95% des Goldes. Das Gold kann sich in drei verschiedenen Formen in der CCl_4-Schicht befinden:

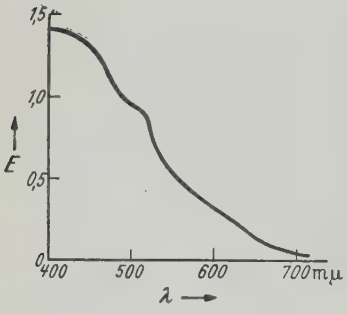


Abb. 2.
Absorptionskurve des Golddithizonats.

1. gelöst als Goldchlorid;
2. als metallisches Gold in kolloider Verteilung, entstanden durch Reduktion des Goldchlorides durch Dithizon;
3. als in CCl_4 löslicher Golddithizonkomplex.

Die erste Möglichkeit scheidet aus, da nach unseren Versuchen $AuCl_3$ in CCl_4 unlöslich ist. Wir schüttelten eine 300—500 μg $AuCl_3$ enthaltende Lösung intensiv mit CCl_4; nach Abtrennen und Eindampfen spektrographierten wir den Rest der organischen Schicht, fanden aber nicht einmal Spuren von Gold.

Um die zweite Möglichkeit zu prüfen, suchten wir nach etwaigem Unterschied zwischen dem Carbodiazon und der entstandenen gelbbräunlichen Färbung und nach Tatsachen, die für oder gegen die Gegenwart des kollodialen Goldes sprechen.

Wir chromatographierten auf einer mit Dithizon metallfrei und mit CCl_4 dithizonfrei gewaschenen Säule von wasserfreiem Na_2SO_4 einerseits eine Lösung von Dithizon und Carbodiazon, andererseits die CCl_4-

Schicht der Reaktion zwischen Goldlösung und überschüssigem Dithizon. Bei beiden Proben entstanden zwei Farbzonen: eine braungelbliche und eine grüne. Die grüne Zone bleibt hinter der gelben zurück. Bei der Probe, welche Gold enthielt, kann man in der gelblichen Zone das Gold nachweisen. Wenn es sich um kolloidales Gold handelte, so wäre es unwahrscheinlich, daß dieses schlechter an der Säule adsorbiert wird als das grüne Dithizon.

Mischt man Carbodiazon mit 1%iger KCN-Lösung, so ändert sich die Farbe der Lösung kaum. Mischt man aber damit die Gold-Dithizon-Verbindung, so verschwindet die gelbe Farbe und das Dithizon geht in die alkalisch-wäßrige Schicht.

Beim Stehen ändert sich die Farbe des Carbodiazons nicht, während unsere Lösung mit der Zeit wieder grün wird, später oxydiert sie sich langsam und nimmt wieder eine gelbe Farbe an, welche sich nunmehr nicht weiter verändert. Bei diesen Umwandlungen bildet sich auch ein goldhaltiger Niederschlag.

Fügt man zu Carbodiazon in schwach ammonalkalischer Lösung Zinksalze, so gibt es keine Änderung. Die durch Gold und Dithizon entstandene gelbe Lösung nimmt aber die rote Farbe des Zinkdithizonats an. Im Carbodiazon sind also keine reaktionsfähigen Dithizonmoleküle mehr vorhanden, in unserer Verbindung existieren sie noch, wie es das Auftreten der roten Zinkdithizonatfarbe zeigt. Zink verdrängt offenbar das Gold aus seiner Komplexverbindung.

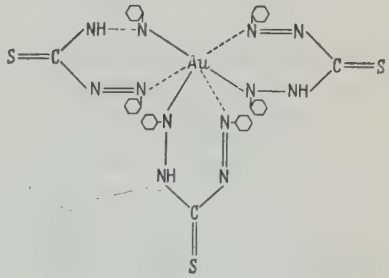


Abb. 3. Formel des Golddithizonats.

Diese Untersuchungen bezeugen zweifellos, daß bei der Reaktion eines Gold(III)-salzes mit Dithizon nicht ein Gemisch von Carbodiazon und kolloidem Gold, sondern Golddithizonat entsteht.

Wir bestimmten nun die Gold(III)-, Kupfer(II)- und Silbermengen, welche mit der gleichen Menge Dithizon in Verbindung treten. Dazu vermischten wir eine bekannte Menge Dithizonlösung mit überschüssiger Gold-, Silber- oder Kupferlösung und fanden, daß die Metallmengen ungefähr im Verhältnis der Äquivalentgewichte zueinander stehen:

$$\mathrm{Ag : Cu : Au} = 214\ \mu g : 71{,}9\ \mu g : 118\ \mu g$$

$$\frac{214}{107{,}88} : \frac{71{,}9}{31{,}72} : \frac{118}{65{,}7} = 0{,}99 : 1{,}1 : 0{,}90$$

Da man annimmt, daß ein Silber-Ion ein Molekül, ein zweiwertiges Kupfer-Ion zwei Moleküle Dithizon in saurer Lösung bindet, muß man schließen, daß das dreiwertige Gold-Ion mit drei Molekülen Dithizon in Verbindung tritt (Abb. 3).

Es ist zweifellos ein Vorteil des vorliegenden Verfahrens, daß eine Goldverbindung zur Bestimmung benützt wird und nicht, wie bei den üblichen colorimetrischen Arbeitsmethoden nur die oxydierende Wirkung der Gold(III)-salze auf das Reagens.

Colorimetrische Bestimmung.

Eine Lösung von chemisch reinem Gold wurde vorsichtig eingedampft, wobei man von Zeit zu Zeit Chlorwasserstoffsäure zufügte, um eine thermische Dissoziation des Goldchlorids zu verhindern. Nach geeigneter Verdünnung erhielten wir eine Stammlösung, die je Milliliter 2,4 μg Gold in 0,1 n Salzsäure enthielt. Der Goldgehalt wurde gravimetrisch kontrolliert.

Die benützten Reagenzien waren analysenrein. Wasser und CCl_4 wurden mehrmals destilliert. Ammoniaklösung wurde bereitet, indem man sublimiertes NH_4Cl mit NaOH-Lösung erhitzte und das entstandene NH_3 in mehrmals destilliertes Wasser leitete.

Besonders sorgfältig muß das Dithizon von seinen immer vorhandenen Oxydationsprodukten gereinigt werden, da deren Farbe jener des Golddithizonats ähnlich ist. Wir lösten 15—25 mg Dithizon in 100—200 ml CCl_4 und vermischten die Lösung mit 1 : 200 verdünnter NH_4OH-Lösung. Das Dithizon geht in die ammoniakalische Lösung, während die Oxydationsprodukten mit dem CCl_4 entfernt werden. Dann fügten wir zur wäßrigen Lösung noch ein wenig CCl_4 und trennten abermals ab. Endlich gaben wir wieder 200 ml CCl_4 dazu, säuerten mit verdünnter Salzsäure an, mischten die zwei Schichten und extrahierten das Dithizon. Die grüne Lösung wuschen wir mehrmals mit Wasser und verdünnten sie dann mit CCl_4. Am Licht oxydiert der Luftsauerstoff die Dithizonlösung, wodurch sich ihr Blindwert erhöht. Wird sie in einer braunen Winkler-Bürette gehalten und mit 1%iger H_2SO_4 überschichtet, so bleibt der Wirkungswert im Laufe von 3 Wochen praktisch unverändert. Wird sie außerdem noch in einer CO_2-Atmosphäre gehalten, so ändert sie sich überhaupt nicht.

Wir maßen die spektrale Absorption des Golddithizonats mit verschiedenen Filtern im Pulfrich-Photometer. Für den praktischen Gebrauch erwiesen sich die Filter S 43 und S 47 als besonders geeignet. Wir benutzten in der Folge das Filter S 47.

Zur Messung der Extinktionswerte der Stammlösung gaben wir bekannte Mengen davon in einen 100 ml-Scheidetrichter und fügten Wasser dazu, bis das Volumen 50 ml erreichte. Die Lösung wurde mit 5 ml n Schwefelsäure angesäuert und dann mit 5 ml Dithizonlösung und 5 ml CCl_4 versetzt. Man schüttelte 1 min lang kräftig und ließ die CCl_4-Schicht nach 1—2 min langem Ruhen in einen anderen Scheidetrichter ab, in welchem sich eine 1 : 1000 verdünnte Ammoniaklösung befand. Zum ersten Schütteltrichter gaben wir solange Dithizon bis die grüne Farbe der zuletzt zugegebenen Lösung sich nicht mehr änderte. Nachdem auch der letzte Teil abgelassen war, schüttelten wir alles mit der Ammoniaklösung. Das überschüssige Dithizon ging in die wäßrige Schicht. Zur Sicherheit wiederholten wir die ammoniakalische Extraktion in einem anderen Scheidetrichter nochmals, dann wuschen wir mit Wasser. Nun besaß die CCl_4-Lösung eindeutig die braungelbliche Farbe des Golddithizonats. Die Lösung wurde in einen 10 bis 20 ml-Meßkolben abgelassen. Das zurückgebliebene Dithizonat spülten wir mit CCl_4 nach.

Die Extinktion maßen wir in einer 10 oder 20 mm-Küvette mit Filter S 47. In die Küvette kam die Lösung stets durch ein trockenes Filtrierpapier. Als Vergleichslösung benützten wir reinen Tetrachlorkohlenstoff. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Gewogenes (AuIII)μg	Volumen der CCl_4-Lsg.	(Au^{3+})/ml μg	Küvette mm	Gemessene Extinktion	EK
Blindlsg.	10	—	30	0,21	0,07
12	20	0,6	20	0,30	0,15
24	20	1,2	20	0,48	0,24
36	20	1,8	20	0,55	0,275
48	20	2,4	20	0,70	0,35
60	20	3,0	10	0,43	0,43
72	20	3,6	10	0,50	0,50
120	20	6,0	10	0,75	0,75

Tabelle 2.

Angewandt Au(III)μg	EK	Gefunden μg Au	Mittelwert	Abweichung vom Sollwert	Mittlerer Fehler μg
	1,088	81,00		— 3,73	
	1,188	89,88		+ 5,15	
	1,140	85,38		+ 0,65	
83,76	1,212	91,62	84,73	+ 6,89	$\pm$ 5,38
	1,120	83,62		— 1,11	
	1,060	78,38		— 6,35	
	1,092	81,00		— 3,73	
	1,128	84,50		— 0,23	
	1,064	78,38		— 6,35	

Abbildung 4 stellt die Eichkurve dar. In Tabelle 2 geben wir Resultate der photometrischen Bestimmung an.

Bei einigen Versuchen behandelten wir die Lösung nach dem Eindampfen mit Chlor oder Brom, um das eventuell durch das Eindampfen

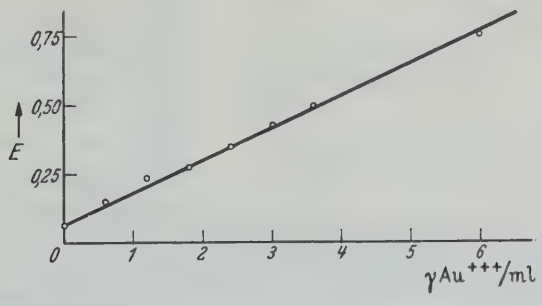


Abb. 4. Eichkurve für die Goldbestimmung als Dithizonat. Filter S 47.

reduzierte Gold zu oxydieren. Die Goldbestimmungen dieser Lösungen stimmten mit denen der unoxydierten Lösungen überein. Bei sorgfältiger Arbeit besteht also keine Reduktionsgefahr während des Eindampfens der Königswasserlösung.

Störende Salze und Beseitigung der Störungen. Außer Gold reagieren Pd, Pt, Ag, Hg und Cu in schwachsaurer (0,5—0,1 n saurer) Lösung mit Dithizon. Das Palladiumdithizonat ist in Gegenwart von Thiocyanat unbeständig. Platin reagiert nur in der zweiwertigen, nicht aber in der vierwertigen Stufe mit Dithizon. Quecksilber kann man leicht ent-

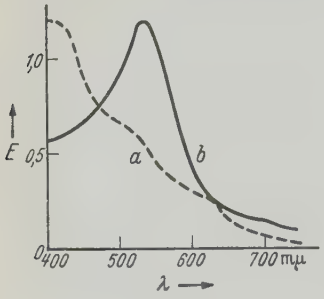


Abb. 5.

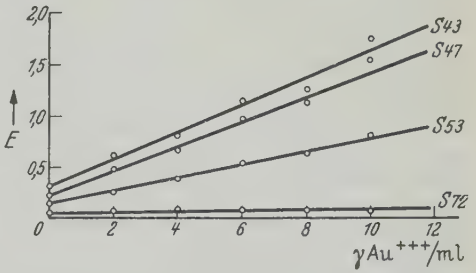


Abb. 6.

Abb. 5. Absorptionskurven der Dithizonate von Gold (*a*) und Kupfer (*b*).
Abb. 6. Eichkurve des Golddithizonats mit den Filtern S 43—47—53—72.

fernen, man kann es aber auch mit Jodiden als Tarnungsmittel genügend ausschalten. Der größte Teil des Silbers scheidet bei Auflösung der Probe als AgCl aus; nur sehr wenig geht davon in Lösung; eine Zugabe von Bromid erniedrigt die Löslichkeit weiter. Nur die Störung des Kupfers konnte auf chemischen Wege nicht eliminiert werden. Deshalb mußten wir in der zweifarbigen Lösung Kupfer und Gold nebeneinander unter Verwendung von verschiedenen monochromatischen Filtern colometrieren. In Abb. 5 sind die Absorptionskurven der Dithizonate von Gold und Kupfer wiedergegeben. Wie ersichtlich, kann man die Messung auf Grund der Tatsache ausführen, daß die Absorption des Golddithizonats bei höherer Wellenlänge verschwindet. Nimmt man die Eichkurven der beiden reinen Lösungen in zwei verschiedenen Spektralgebieten auf, so läßt sich daraus, falls beide dem Lambert-Beerschen Gesetze folgen, die Konzentration der einzelnen Komponenten berechnen.

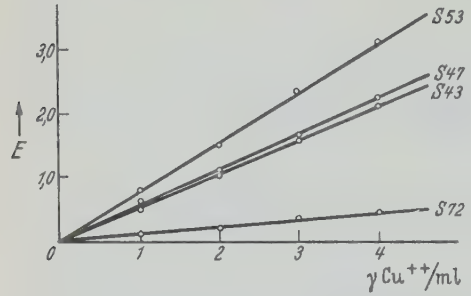


Abb. 7. Eichkurve des Kupferdithizonats mit den Filtern S 43—47—53—72.

In Abb. 6 sind die Eichkurven der Goldlösung und in Abb. 7 die der Kupferlösung für verschiedene Filter wiedergegeben.

Befinden sich also in derselben Lösung Kupfer- und Golddithizonat, so liest man ihre gemeinsame Extinktion mit Filter S 47 ab. Von dem bei Filter S 72 gemessenen Extinktionswert berechnet man den Kupfergehalt, da bei diesen Wellenlängen das Golddithizonat praktisch nicht mehr absorbiert. Nun subtrahiert man den dem Kupfergehalt entsprechenden Extinktionswert von der mit Filter S 42 gemessenen gemeinsamen Gold-Kupfer-Extinktion. Die der Differenz entsprechende Goldmenge entnimmt man der Eichkurve des Goldes. Genauigkeit $\pm 10\%$.

Eisen(III) bildet zwar keine Dithizonate, stört aber auch, weil es Dithizon zu Carbodiazon oxydiert. Mit Phosphorsäure kann man die tausendfache Menge Eisen noch gut tarnen.

Maßanalytische Bestimmung.

A. Bestimmung mit Hilfe bekannter Gold(III)-lösung.

Wir gaben ein genaues Volumen von Dithizonlösung in einen Scheidetrichter, fügten aus einer Bürette langsam eine bekannte Goldlösung dazu, bis die grüne Farbe in Gelb übergegangen war. Damit war der Wirkungswert der Dithizonlösung bestimmt. Nun versetzten wir die zu bestimmende Goldlösung mit einer bekannten überschüssigen Menge Dithizonlösung, mischten gut und titrierten den Überschuß des Dithizons mit der bekannten Goldlösung bis zur reingelben Farbe. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Angewandt µg Au	Gefunden µg Au	Mittelwert	Abweichung vom Sollwert
18,23	18,51	18,23	+ 0,28
	18,43		+ 0,20
	17,51		— 0,72
	18,30		+ 0,07
	18,51		+ 0,28
	18,09		— 0,14
	17,92		— 0,31
	18,55		+ 0,32

B. Bestimmung mit Hilfe bekannter Dithizonlösung.

Man läßt die Dithizonlösung aus einer Bürette zu der zu bestimmenden Goldlösung in den Schütteltrichter fließen, schüttelt das Golddithizonat nach jedem Zusatz aus und läßt die CCl_4-Schicht jedesmal ab. Die Titration ist beendet, wenn der letzte Zufluß an Dithizonlösung die grüne Farbe behält. (Farbenübergang: gelb — grün.) Der Faktor der Dithizonlösung wird ebenso mit bekannter Goldlösung bestimmt. Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Angewandt μgAu	Gefunden μg Au	Mittelwert	Abweichung vom Sollwert
83,76	85,84	83,76	+ 2,08
	84,95		+ 1,19
	84,36		+ 0,60
	82,58		— 1,18
	84,95		+ 1,19
	79,92		— 3,84

C. Ist Kupfer anwesend, so ist die Titration mit bekannter Dithizonlösung ebenso ausführbar. Im Endpunkt tritt die rote Farbe des Kupferdithizonats auf. Gold reagiert nämlich in schwachsaurer Lösung mit Dithizon schneller als Kupfer. Der Faktor der Dithizonlösung ist in diesem Falle gegen eine kupferhaltige, bekannte Goldlösung einzustellen, da das Golddithizonat immer sehr kleine Mengen Kupferdithizonats enthält (Tab. 5).

Tabelle 5.

Angewandt μg Au	Gefunden μg Au	Mittelwert	Abweichung vom Sollwert
62,28	62,64	62,85	— 0,18
	61,56		— 1,26
	63,07		+ 0,25
	62,64		— 0,18
	63,50		+ 0,68
	63,72		+ 0,90
	62,64		— 0,18
	63,07		+ 0,25

D. In Anwesenheit von Eisen führten wir die Bestimmungen in einer phosphorsauren Lösung nach Methode A aus. Die genauesten Ergebnisse bekommt man, wenn H_3PO_4 in fünffachen Molarverhältnis anwesend ist (Tab. 6).

Tabelle 6.

Angewandt μg Au	Fe/III/μg	Gefunden μg Au	Mittelwert	Abweichung vom Sollwert
50,26	5,000	49,17	49,68	— 1,09
		48,40		— 1,86
		49,30		— 0,96
		49,78		— 0,48
		50,95		+ 0,69
		50,49		+ 0,46

Bei den Titrationen verdünnten wir die zum Colorimetrieren benützte Dithizonlösung aufs drei- bis fünffache. Die maßanalytische Bestimmung erwies sich als schneller und genauer als das photometrische Verfahren.

Erzuntersuchung. Zu 0,5—10 g Erz oder Industrieabfall usw. gaben wir 40 ml Königswasser, ließen das bedeckte Glas einige Stunden kalt stehen, erwärmten es dann auf dem Wasserbad, fügten nach Ablauf der heftigen Reaktion noch 10 ml konz. Salzsäure dazu und beließen weiter auf dem Wasserbad bis kein Chlorgas mehr entstand. Danach wurde das Unlösbare in einen mit Asbest beschickten GOOCH-Tiegel filtriert und mit 1 : 1 verdünnter warmer Salzsäure gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, und mit konz. Salzsäure öfters befeuchtet, um die Nitrate zu zerstören. Den Rest nahmen wir in n Salzsäure auf, wobei das bis jetzt größtenteils in Komplexform gelöste Silber ausschied. Dann wurde verdünnt, und von der verdünnten Lösung eine 30—150 μg Gold enthaltende Menge in einen Scheidetrichter pipettiert. Dazu kamen 1 ml 2 n KBr-Lösung und, wenn nötig, Phosphorsäure, um das Eisen zu tarnen. Die so vorbereitete Lösung titrierten wir mit bekannter Dithizonlösung nach Methode B.

War sehr viel Eisen (mehr als 10 mg) im Erze, z. B. in Pyrit usw., dann gaben wir zur ebenso vorbereiteten schwach salzsauren Lösung festes Natriumsulfit oder Ascorbinsäure, kochten ½ Std und setzten für 2 Std aufs Wasserbad. Das reduzierte Gold wurde abfiltriert, das Filtrierpapier ausgewaschen, in einem Quarztiegel getrocknet, geglüht, hierauf wiederum in Königswasser gelöst und in der schon beschriebenen Weise bestimmt. Einige unserer Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

	Ergebnisse der dokimastischen Analyse			Ergebnisse des Dithizonverfahr.
	Au g/kg	Ag g/kg	Cu g/kg	Au g/kg
Elektrolytschlamm . .	2,93	24,00	viel	2,8
,, .	1,42	21,70	,,	1,36
Industrieabfall. . . .	0,40	33,08	,,	0,45
Pyrit	20,80 g/t	92,80	470	19,50 g/t
Silikatgestein	~ 5,00 g/t	?	Spuren	4,60 g/t

Strichprobe von Goldwaren. Es kommt vor, daß zur Analyse nur sehr wenig Gold zur Verfügung steht. DONAU[7] veröffentlichte ein dokimastisches Verfahren, zu welchem nur 2—3 mg Gold nötig sind. Zu unserer Strichprobe braucht man nicht mehr als 200—300 μg. Die Probenahme beeinflußt also überhaupt nicht den Wert des Gegenstandes.

Mit einem geglühten, auf der Mikrowaage gewogenen Raschigring aus Porzellan ohne Glasur reibt man die Oberfläche des zu untersuchenden Goldgegenstandes. Den Raschigring faßt man dabei mit Hirschleder an. Den auf dem Ring gebliebenen Goldstrich wägt man, löst ihn

dann in Königswasser und bestimmt den Goldgehalt nach dem Eindampfen maßanalytisch nach Verfahren B.

Der Raschigring wird vor der Bestimmung ebenfalls mit Königswasser gereinigt. Bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens ändert sich das Gewicht des Ringes nur um 5—10 μg, was zu vernachlässigen ist. Statt des Raschigringes fanden wir jeden Porzellangegenstand ohne Glasur, selbst Scherben, zur Strichprobe geeignet. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Goldlösungstropfen, Elektrolytgold, Silber- und Kupferlegierungen von bekannter Zusammensetzung und punziertem Schmuck geben wir in Tabelle 8 an. Der Fehler bei vier parallelen Bestimmungen betrug 5%. Die Genauigkeit ist zur Feingehaltsbestimmung ausreichend. Der zu untersuchende Gegenstand wird nur unmerklich beschädigt.

Tabelle 8.

	Goldgehalt Karat	Legierungsmetall	Gefundener Goldgehalt. Karat (Mittelwert mehrerer Parallelen)
Elektrolytgold	24	—	22,7
Legierung I	14,04	Silber	13,5
Legierung II.	14,04	Kupfer	14,7
Goldene Uhr	14	Silber	14,7
Ring	14	Kupfer	13,4

Wir danken Frau Helene Buzás, Ernest Gegus und Emmerich Mondvai für ihre Mithilfe.

Zusammenfassung.

Es werden neue Verwendungsmöglichkeiten des Dithizons zur Mikrobestimmung des Goldes angegeben. Man kann colorimetrisch oder maßanalytisch arbeiten. Maßnahmen zur Beseitigung der störenden Wirkung von Fremdmetallen werden beschrieben. Zur schnellen Bestimmung des Goldgehaltes von Erzen, Industrieabfällen, Rost und Elektrolytschlamm ist das Verfahren gut anwendbar. Zur Bestimmung des Goldgehaltes von Schmuckwaren genügt es, den Strich auf Porzellan zu lösen und die Lösung mit einer gegen Gold eingestellten Dithizonlösung zu titrieren. Es wurde festgestellt, daß das bei der Reaktion von Goldsalz mit Dithizon entstehende gelbbräunliche Reaktionsprodukt nicht Carbodiazon sondern Golddithizonat ist.

Literatur.

[1] Sandell, E. B.: Analytic Chemistry **20**, 3, 253 (1948). — [2] Seath, J., u. F. E. Beamish: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 535 (1938). — [3] Fischer, H., u. Weyl: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **14**, II, 41 (1935). — [4] Fischer, H.: Angew. Chem. **47**, Nr 39, 685 (1934). — [5] Fischer, H.: Angew, Chem. **50**, Nr 50, 919 (1937). — [6] Siehe auch Young, R. S.: Analyst **76**, 49 (1951); vgl. diese Z. **134**, 210. (1951). — [7] Donau, J.: Mikrochem. **17**, 174 (1935); vgl. diese Z. **108**, 119 (1937).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest, Gellért-tér 4 (Ungarn).

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.

Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse.

I. Mitteilung:

Ein neues colorimetrisches Tellur-Bestimmungsverfahren*.

Von

KARL GEIERSBERGER und ANNEMARIE DURST.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. November 1951.)

Bei den Untersuchungen über die Verbindungen des einwertigen Aluminiums im Danziger Institut W. KLEMMS[2] waren 1945 einige Probleme der Aluminiumtelluride offengeblieben.

Bei der Wiederaufnahme dieser Arbeiten zeigte es sich, daß die Analysenmethoden der Literatur für Tellur und Selen in einigen Fällen für unsere Bedürfnisse nicht ausreichten. Wir haben daher die wichtigsten Verfahren nachgeprüft und einige neue Verfahren ausgearbeitet. Diese neuen Verfahren bilden den Inhalt der folgenden Mitteilungen.

Von den Bestimmungsmethoden für kleine Tellurmengen hat nur die Colorimetrie des mit $SnCl_2$ aus Tellur(IV)-Ionen hergestellten Tellursols praktische Bedeutung. Diese Methode eignet sich für Tellurgehalte von 0,5—10 μg/ml.

Selen wird dabei ebenfalls reduziert und muß entfernt werden. Für die Entfernung von Selen wird fast immer eine Se/Te-Trennung mit SO_2-Gas bei verschiedenen p_H-Werten vorgeschlagen, die jedoch nur ein rohes Verfahren bedeutet.

Das neu vorgeschlagene Verfahren beruht auf der Extinktionsmessung an der braunen Verbindung, die Tellur(IV)-Ionen in saurer Lösung mit Kaliumjodid geben.

In einer seiner vielen Mitteilungen über die Reaktionen des Tellur(IV)-Ions beschreibt MONTIGNIE[4] 1946 diese Reaktion. Schon früher hat GEILMANN[1] angegeben, daß man aus einer schwachsauren Lösung der Tellur(IV)-Ionen mit Kaliumjodid im Überschuß und einer konzentrierten Caesiumchloridlösung schwarz-braune Oktaeder und Sternchen der Zusammensetzung Cs_2TeJ_6 fällen kann.

---

* Über Chem. Zbl. **1951**, II, 3214 erfuhren wir, daß die beiden Amerikaner RALPH A. JOHNSON und FRANCIS P. KWAN (Analytic. Chemistry **23**, 651—53 [1951]) dasselbe färbende Prinzip wie wir anwendeten. Sie arbeiten bei 0,15 n bis 0,40 n HCl, 0,25 n bis 0,40 n KJ; Bereich 0,2—2 μg Te. Red. Selen wird mit Amylalkohol/Äthylacetat 3:1 extrahiert. Unsere vorliegende I. Mitteilung und die amerikanische Arbeit ergänzen einander. Die folgenden Mitteilungen werden nicht berührt.

Wir haben nun versucht, die braune Farbverbindung für eine colorimetrische Tellurbestimmungsmethode zu verwerten.

Anfangs stand uns nur ein Pulfrich-Photometer zur Verfügung. Die Aufnahme der Absorptionskurve, gemessen gegen eine Vergleichslösung aus n Salzsäure und 0,1 n KJ-Lösung zeigte, daß die Absorption im Bereiche des Filters S 9 für eine colorimetrische Bestimmung ausreichend ist. Das Filter S 9 mit dem Schwerpunkt bei 4,360 Å ist für visuelle Beobachtungen nicht besonders geeignet, weil es im physiologisch ungünstigen Bereich liegt. Es zeigte sich aber doch, daß auch visuell mit ausreichender Genauigkeit auf Farbgleichheit eingestellt werden konnte. Die Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe, mit deren Hilfe die Durchlässigkeit auf das Zehnfache gegenüber einer einfachen 6 Volt-Lampe erhöht wird, führt zu einer Erhöhung der Genauigkeit; besser und einfacher ist die Verwendung eines Lange-Colorimeters.

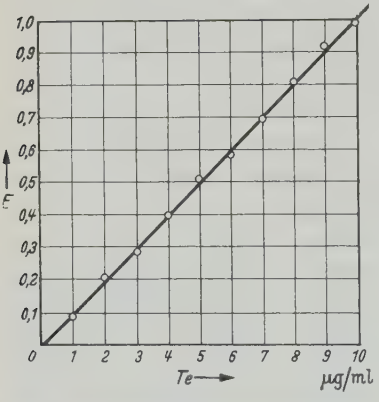


Abb. 1. *Eichkurve.* n HCl 0,1 n KJ, $d = 1$ cm, innerhalb von 2 Std gegen eine Vergleichslösung gemessen. $t = 20 \pm 1°$ C, Filter Nr. 9, $\lambda = 4360$ Å.

Vorversuche ergaben, daß die Farbtiefe von der Wasserstoff-, Tellur- und Jodionenkonzentration abhängig ist. Für kleine Tellurmengen erwies sich $[H^+] = 1$ und $[J^-] = 0{,}1$ als günstig.

Es wurde geprüft, ob das Lambert-Beersche Gesetz in dem Bereiche von 1—10 µg/ml gültig ist. Die Abb. 1 bestätigt dies.

Da sich saure Jodidlösungen langsam zersetzen, mußte die Extinktionsmessung gegen eine solche Lösung als Vergleichslösung durchgeführt werden. Es zeigte sich, daß in beiden Lösungen die Zersetzung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgte. Wir haben mit Chloroform nach verschiedenen Stunden das freigesetzte Jod aus beiden Lösungen ausgeschüttelt und colorimetrisch die gleichen Jodkonzentrationen festgestellt. Der braune Tellur-Jodkomplex ist mit Chloroform *nicht* ausschüttelbar.

Wir versuchten, die Jodausscheidung durch Thiosulfat zu verhindern. Der braune Farbkomplex ist aber gegen Thiosulfat außerordentlich empfindlich. Eingehende Untersuchungen der Reaktion zwischen Tellur-Ionen und Thiosulfat-Ionen, über die an anderer Stelle berichtet wird, zeigten, daß sich dabei das Anion der Monotelluropentathionsäure bildet. Die Extinktion sinkt mit steigender Temperatur, d. h. das Gleichgewicht $H_xTeJ_y \rightleftharpoons xH^+ + Te^{4+} + yJ^-$ ist nach rechts verschoben; der Farbkomplex zerfällt. Die starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und die Empfindlichkeit gegen Thiosulfat weisen darauf hin, daß der Komplex nicht besonders beständig ist. Das

Säureanion und das Kalium-Ion haben keinen Einfluß auf den Farbkomplex.

Sehr eingehend haben wir die Abhängigkeit der Extinktion von der Jodid-Ionenkonzentration geprüft. Die Abb. 2 zeigt das Ergebnis.

Bei den kleinen Tellurkonzentrationen bis 10 μg/ml strebt die Extinktion einem Grenzwert zu. Man kann also annehmen, daß fast alles

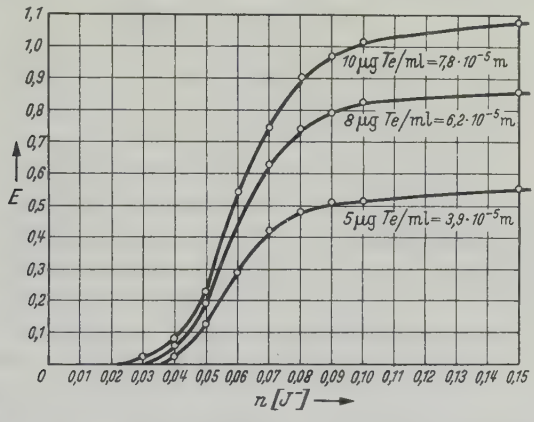


Abb. 2. *Abhängigkeit der Extinktion von der Jodidkonzentration.* [H·] = 1 n, t = 20° C, d = 9,99 mm.

Tellur als Tellurjodkomplex vorliegt. Bei geringeren Jodidkonzentrationen hat man dann nur einen ganz bestimmten Bruchteil der Tellur-Ionen, nämlich den, der durch die Beständigkeitskonstante des Komplexes gegeben wird, im Farbkomplex. Damit ist man aber in der Lage, für jede gewünschte Konzentration eine Eichkurve aufzustellen. Für den extremen Fall des großen Bereiches von 10—400 μg/ml zeigt die Abb. 3 die Eichkurve. Das Lambert-Beersche Gesetz ist noch befriedigend erfüllt.

Wir haben versucht, den Farbkomplex in seiner Zusammensetzung zu charakterisieren. Erhöht man die Konzentrationen, so fällt nur TeJ_4 aus. Wir konnten aber den Farbkomplex mit Oxin ausfällen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $HTeJ_5 \cdot 2$ Oxin $\cdot 10\ H_2O$. Der Farbkomplex dürfte demnach die Formel $HTeJ_5$ besitzen. Wir hätten damit eine Analogie zum Wismut, bei dem man auch $HBiJ_4$ nur mit Oxin in Substanz fassen kann, während sonst immer BiJ_3 auskristallisiert.

In den gelben Salzsäure-Tellurlösungen dürfte ein analoger Komplex vorhanden sein. Auch dieser gelbe Tellur-Chlor-Komplex läßt sich für eine colorimetrische Tellurbestimmungsmethode ausnutzen, wie die Abb. 4 zeigt. (In der Abb. lautet die Konzentrationsangabe irrtümlich μg/ml statt mg/ml.)

Die erforderlichen Tellurkonzentrationen sind hier jedoch so groß, daß man sinnvoller maßanalytische Methoden anwendet. Interessant ist aber, daß es Metzner[4] gelang, bei — 30° aus solchen Lösungen tiefgelb gefärbte Kristalle der analytischen Zusammensetzung $TeCl_4 \cdot HCl \cdot 5\ H_2O$ bzw. $HTeCl_5 \cdot 5\ H_2O$ zu isolieren. Wenn sonach die vorgeschlagenen Formeln wahrscheinlich sind, so muß doch darauf hingewiesen werden,

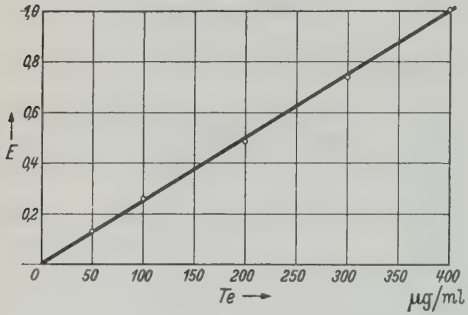


Abb. 3.

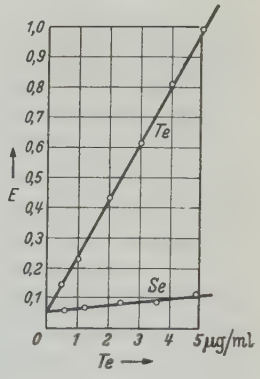


Abb. 4.

Abb. 3. *Eichkurve für höhere Tellurkonzentrationen.* n HCl 0,05 n KJ, $d = 1$ cm, $t = 20 \pm 1°$ C, gegen Vergleichslösung gemessen.

Abb. 4. *Eichkurve für hohe Tellurkonzentrationen mit Hilfe des Tellurchlorkomplexes;* 6,5 n HCl, $d = 1$ cm, Filter S9, $\lambda = 4360$ Å gegen Wasser gemessen.

daß man aus Fällungen nicht mit Sicherheit auf das färbende Prinzip in der Lösung zurückschließen kann.

Auch bei unserem Verfahren stört genau so wie beim Zinn(II)-chlorid-verfahren das Selen; es muß entfernt werden. Durch Variation der Jodid-Ionenkonzentration ist der Anwendungsbereich unseres Verfahrens aber wesentlich größer als der des klassischen Verfahrens, bei dem bei etwa 12—15 µg/ml Tellur bereits die Ausflockung des Tellursols stört.

Literatur.

[1] Geilmann, W.: Tabellen zur quantitativen Analyse. — [2] Klemm, W., K. Geiersberger, B. Schaeler u. H. Mindt: Z. anorg. Chem. **255**, 287 (1948). — [3] Metzner, R.: Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 241 (1898). — [4] Montignie, E.: Bull. soc. chim. France Mém. [5] **13**, 175 (1946). — Ann. pharm. France **4**, (1946).

Dr. Karl Geiersberger, Kiel, Brunswiker Straße 2—6.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.

Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse.

II. Mitteilung:

Der Nachweis von Selen im Tellur und von Tellur im Selen.

Von

KARL GEIERSBERGER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. November 1951.)

I. Teil. Die Bestimmung von Selen im Tellur.

Eine sehr wichtige Frage bei der präparativen Verwendung von Tellur, das als Handelsprodukt oder nach verschiedenen Reinigungsoperationen daraus zur Verfügung steht, ist die nach dem Selengehalt des verwendeten Produktes. Zur Beantwortung dieser Frage ist fast immer eine Trennungsmethode* erforderlich; entscheidend ist daher die Verläßlichkeit der angewendeten Trennungsmethode.

Die einfache Selenbestimmung nach MEYER auf colorimetrischem oder maßanalytischem Wege ist neben Tellur nicht anwendbar. Eine geeignete Bestimmungsmethode von Selen im Tellur läßt sich aus dem Studium der Abhängigkeit der Extinktion des in der ersten Mitteilung beschriebenen Farbkomplexes von der Wasserstoff-, Jodid- und Tellur-Ionenkonzentration ableiten. Die Abb. 1 (S. 16) zeigt diese Abhängigkeit: unterhalb der Kurve I ist die Färbung durch den Tellur-Jodkomplex zu vernachlässigen. Zwischen I und II bewirkt dieser Komplex eine intensive Färbung, oberhalb II fällt TeJ_4 aus.

Eine colorimetrische Selenbestimmung durch Extinktionsmessungen an dem nach der Gleichung: $SeO_3^{2-} + 6\,H^+ + 4\,J^- = Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O$ freigesetzten Jod und roten Selen ist in *den* Gebieten möglich, in denen noch kein Tellurjodfarbkomplex gebildet wird. Dies ist unterhalb der mit I bezeichneten Kurven der Fall.

In der Ebene für die Säurekonzentration 1 ist dies bei einer Jodid-Ionenkonzentration von 0,01 noch bei einer Tellurkonzentration von 2000 μg/ml Tellur der Fall.

Es ist daher gut möglich, neben 2000 μg/ml Tellur ½—20 μg/ml Selen colorimetrisch nachzuweisen. Abb. 2 (S. 16) zeigt die Eichkurve. Da die Punkte einer Selenbestimmung ohne Tellur mit einer Selenbestimmung im Tellur praktisch zusammenfallen, ergibt sich, daß Tellur nicht stört.

* Über Trennungsmethoden wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

Arbeitsweise:

Arbeitsweise: Man löst 1—2 g der zu untersuchenden Probe in Schwefelsäure zum Liter, stellt die Säurekonzentration auf 1 und die Jodidionenkonzentration auf 0,01. Das ausgeschiedene Selen wird colorimetriert.

Die Abb. 1 zeigt, daß bei 2000 μg/ml Tellur keineswegs die Grenze dieser Methode erreicht ist. Es wird jedoch für fast alle praktischen

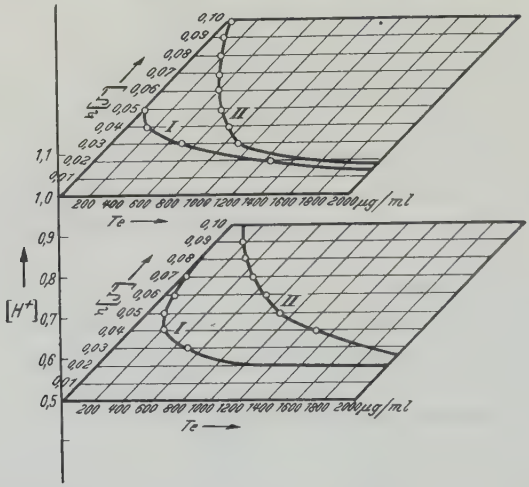


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Tellur-Jod-Farbkomplexes von der Wasserstoff-, Jodid- und Tellur-Ionenkonzentration. Auf der Abszisse sind die Tellurionenkonzentrationen von 1 bis 2000 μg/ml aufgetragen; nach rückwärts ist die Jodidionenkonzentration von 0,01—0,1 eingezeichnet; die Ordinate enthält die H^+-Ionenkonzentration.

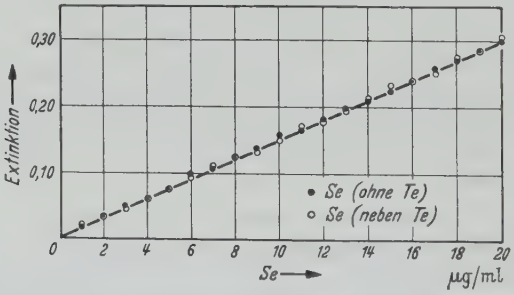


Abb. 2.
Eichkurve für die Bestimmung von 1—20 μg Se neben 2000 μg Te. Schutzkolloid 0,1% Gelatine.

Zwecke genügen, wenn es möglich ist, neben 2000 μg/ml Tellur mit Sicherheit ½ μg/ml Selen zu erkennen, also 0,025% Selen im Tellur nachzuweisen und zu bestimmen.

Für Sonderzwecke zeigt die Abb. 1, wie man weiterkommen kann. Man muß nur feststellen, wo bei einer Jodid-Ionenkonzentration von 0,01

die mit I bezeichneten Kurven die Abszisse schneiden, um die Grenze der Methode für jede durch die H^+-Ionenkonzentration gegebene Ebene zu finden.

II. Teil: Die Bestimmung von Tellur im Selen.

Für die Bestimmung größerer Tellurmengen im Selen ist die maßanalytische Bestimmung nach Lang und Faude[1] nach unseren Erfahrungen bei richtiger Ausführung die genaueste und sicherste. Selen stört hierbei nicht.

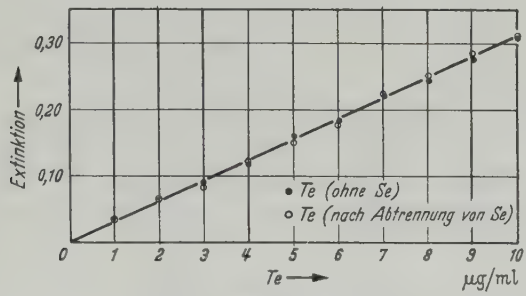


Abb. 3.
Eichkurve für die Bestimmung von 1—10 µg Te neben 1500 µg Se. Schutzkolloid 0,1% Gelatine.

Für kleine Tellurmengen läßt sich aus der Abb. 1 ein Verfahren ableiten. Die mit II bezeichneten Kurven der Abb. 1 geben nach S. 15 die Grenze an, bei der der Farbkomplex zerfällt und TeJ_4 als Bodenkörper vorhanden ist. Die Abbildung zeigt, daß z. B. bei einer Säurekonzentration von 0,5 und einer Jodid-Ionenkonzentration von 0,1 bis zu 80µg/ml Tellur kein Zerfall des gebildeten Farbkomplexes und damit kein Ausfallen von TeJ_4 mit dem Selen zu befürchten ist. Da andererseits mit einer Jodid-Ionenkonzentration von 0,1 noch 1500 µg/ml Selen sicher reduziert werden, muß man nur das ausgefallene Selen abfiltrieren und das Tellur, das im Farbkomplex neben ausgeschiedenem Jod vorliegt, durch Reduktion mit $SnCl_2$ in das Tellursol überführen und colorimetrieren.

Die Abb. 3 zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist. Die Punkte einer Tellurbestimmung nach der klassischen Methode und der so nach unserem Verfahren durchgeführten Tellurbestimmung im Selen fallen praktisch zusammen.

Es ergibt sich folgende Arbeitsweise: 1,5 g der zu untersuchenden Probe werden in Schwefelsäure gelöst und zu 500 ml so aufgefüllt, daß die Säurekonzentration ungefähr 0,5 n ist. Von dieser Lösung werden 50 ml in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,5 n H_2SO_4 auf ungefähr 80 ml gebracht. Nach tropfenweiser Zugabe von 10 ml einer n KJ-Lösung unter stetigem Schütteln füllt man zur Marke auf und spült den Inhalt mit ungefähr 10 ml H_2O quantitativ in ein 250 ml-

Becherglas. Dieses wird zur Umwandlung des abgeschiedenen roten Selens in das schwarze, krystalline solange auf ein Sandbad gesetzt, bis keine violetten Dämpfe mehr entweichen (ca. 20 min). Dabei achtet man darauf, daß das Volumen nicht unter 90 ml eindampft und filtriert anschließend durch einen Glasfiltertiegel G 4 aus renaer-Geräteglas in einen 100 ml-Meßkolben ab. Zu der meist goldgelb gefärbten Lösung gibt man unter Umschütteln 2 ml einer 5%igen Gelatinelösung und 2 ml einer normalen Zinn(II)-chloridlösung.

Nach 10 min colorimetriert man im lichtelektrischen Colorimeter nach Lange gegen eine Vergleichslösung von 0,5 n H_2SO_4, Gelatine und $SnCl_2$.

Da auf diesem Wege $\frac{1}{2}$ μg/ml Tellur neben 1500 μg/ml Selen noch sicher erkannt werden kann, erlaubt dieses Verfahren die schnelle und sichere Feststellung, ob in einem Selenprodukt weniger als 0,03% Tellur vorhanden sind. Dies reicht für fast alle praktischen Zwecke aus. Auch hier ist in Sonderfällen eine Erweiterung möglich. Es muß nur festgestellt werden, wo in den einzelnen Ebenen des Würfels der Abb. 1 (S. 16) die mit II bezeichneten Kurven die Achse der Jodid-Ionenkonzentration schneiden. Je höher die Jodid-Ionenkonzentration sein darf, ohne daß mit dem Ausfallen von TeJ_4 gerechnet werden muß, um so mehr Selen kann entfernt werden.

Literatur.

[1] Lang, R., u. E. Faude: diese Z. 108, 258 (1937).

Dr. Karl Geiersberger, Kiel, Brunswiker Straße 2—6.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.

Ein Beitrag zur Tellur Selen-Analyse.

III. Mitteilung:

Die maßanalytische Bestimmung von Selen und Tellur nebeneinander.

Von

Karl Geiersberger.

Experimentell mitbearbeitet von Hardy Richter.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 8. November 1951.)

In einem Gemisch aus Selen(IV)- und Tellur(IV)-Ionen kann das Tellur ohne Störung durch Selen nach Lang und Faude[3] bestimmt werden. Durch das CrO_4^{2-}-Ion wird in saurer Lösung auf Grund der Lage der Redoxpotentiale nur das Tellur(IV)-Ion zum Tellur(VI)-Ion oxydiert. Die bei Lang und Faude angegebenen Bedingungen müssen aber peinlich genau eingehalten werden. Bei der Titration von salzsauren Lösungen muß besonders der Zusatz von Mangan(II)-sulfat ausreichend

bemessen sein. Ist dieser zu gering, so sind je nach dem Salzsäuregehalt der Titrierlösung zwar gut übereinstimmende, aber sonst völlig falsche Ergebnisse zu erhalten.

Es ist einfacher, die Analysensubstanzen sofort in Schwefelsäure zu lösen. Damit entfällt der Mangan(II)-sulfatzusatz. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure muß vorsichtig erfolgen, weil insbesondere Selen bei zu starkem Erhitzen flüchtig ist[2]. Beim vorsichtigen Auflösen der Proben im bedeckten ERLENMEYER-Kolben auf dem Sandbad treten keine Verluste auf.

Die Tab. 1 und 2 zeigen einige Beispiele der Tellurtitration nach LANG und FAUDE in schwefelsaurer Lösung mit Ferroin als Indicator neben wechselnden Mengen Selen.

Tabelle 1.

mg Te	mg Se	gefunden mg Te	Fehler in %
79,2	50	79,3	+ 0,1
79,2	100	79,4	+ 0,3
79,2	250	79,1	— 0,1
79,2	500	78,9	— 0,4
79,2	750	78,9	— 0,4
79,2	1000	79,1	— 0,1
79,2	—	79,3	+ 0,1

Tabelle 2.

mg Te	mg Se	gefunden mg Te	Fehler in %
19,25	—	19,45	+ 1,0
19,25	5	19,40	+ 0,8
19,25	10	19,40	+ 0,8
19,25	15	19,25	± 0
19,25	20	19,25	± 0
19,25	25	19,15	— 0,5
38,50	—	38,25	— 0,6
38,50	5	38,45	— 0,1
38,50	10	38,60	+ 0,3
38,50	15	38,20	— 0,7
38,50	20	38,45	— 0,1
38,50	25	38,50	± 0

Beide Tabellen zeigen, daß Selen nicht stört. Die Spalte 3 in beiden Tabellen zeigt, daß die gefundenen Werte um ± 0,2 mg gegenüber den richtigen abweichen. Bei kleineren Tellurmengen ist diese Unsicherheit verhältnismäßig groß.

Nach der Summengleichung $2\ Cr^{(6+)} + 3\ Te^{4+} = 3\ Te^{6+} + 2\ Cr^{3+}$ entspricht bei Verwendung von 0,1 n Lösungen 1 ml 6,38 mg Tellur und 1 Tropfen etwa 0,2 mg. Man sieht also, daß dies der übliche Titrierfehler

ist. Um einen tragbaren Fehler von 0,1—0,2% zu erhalten, müssen 100—200 mg Tellur titriert werden.

Die Verwendung von 0,01 n Lösung bringt nach unseren Erfahrungen keinen Vorteil, weil dann der Indicator schlechter anzeigt. Ein weiterer Fehler kann dann entstehen, wenn die Lösung nicht sauer genug ist. Nach D. Stockdale[5] muß die Lösung mindestens 2 n schwefelsauer sein, damit Ferroin richtig anspricht.

Aus der Einwaage und der so durchgeführten Tellurtitration ist als Differenz die maximal mögliche Selenmenge zu entnehmen. Da aber alle Handelsprodukte oder die gemeinsam gefällten Selen-Tellurgemische wechselnde Mengen an Oxyd enthalten, ist, ganz abgesehen von Fremdbestandteilen, eine Selenbestimmung immer notwendig.

Diese Selenbestimmung, die am sichersten nach Julius Meyer nach der Reaktion: $SeO_3^{2-} + 6\ H^+ + 4\ J^- = 2\ J_2 + Se + 3\ H_2O$ und Rücktitration des freigesetzten Jods mit Thiosulfat und Stärke als Indicator erfolgt, ist aber neben Tellur nicht ohne weiteres möglich. Die Tab. 3 zeigt dies in den letzten drei Zeilen deutlich.

Tabelle 3 ($2{,}5n\ H_2SO_4$).

mg Se	mg Te	gefunden mg Se	Fehler in %	KJ
20,40	—	20,40	± 0	0,03
20,40	—	20,45	+ 0,3	0,1
20,40	—	20,40	± 0	1
20,40	20	28,7	+ 40	0,03
20,40	20	40,0	+ 100	0,1
20,40	20	47,0	+ 140	1

Nach Spalte 3 werden je nach der Jodid-Ionenkonzentration wechselnde Mengen Selen wiedergefunden. Der Grund ist die Bildung des Tellurjod-

Tabelle 4.

100 ml Lösungsvolumen, 1 n H_2SO_4					
	Te		Se		
$[J^-]$	µg/ml	mg in 100 ml	µg/ml	mg in 100/ml	Se gefunden
0,01	750	75	150	15	15,1 15,2 14,8 15,1
0,02	500	50	300	30	30,2 30,3
0,03	150	15	450	45	44,5 44,7
0,04	100	10	600	60	59,5 59,8
			0,5 n H_4SO_4		
0,01	1750	175	150	15	15,1 15,0
0,02	1000	100	300	30	30,0 30,0
0,03	500	50	450	45	45,0 44,7
0,04	200	20	600	60	59,5 59,6

farbkomplexes $HTeJ_5$ und von TeJ_4, die beide gegen Thiosulfat äußerst empfindlich sind.

Die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit des Tellurjodfarbkomplexes von der Wasserstoff-, Tellur- und Jodid-Ionenkonzentration (identisch mit Abb. 1 der 2. Mitteilung, nicht verzerrt) läßt aber ohne Schwierigkeiten die Bedingungen ablesen, unter denen die Selentitration neben Tellur möglich ist.

In den Ebenen für die Säurekonzentration 1 oder 0,5 ist unterhalb der mit I bezeichneten Kurven weder mit der Bildung des Farbkomplexes noch mit dem Ausfallen von TeJ_4 zu rechnen. Es muß daher in diesen Gebieten möglich sein, Selen ohne Störung durch Tellur zu titrieren. Es kommt nur darauf an, daß die richtige Jod-Ionenkonzentration eingestellt wird. Aus beiden Ebenen ist abzulesen, daß die Jod-Ionenkonzentration höchstens 0,04 betragen darf, wenn man sicher sein will, daß Tellur-Ionen maskiert bleiben.

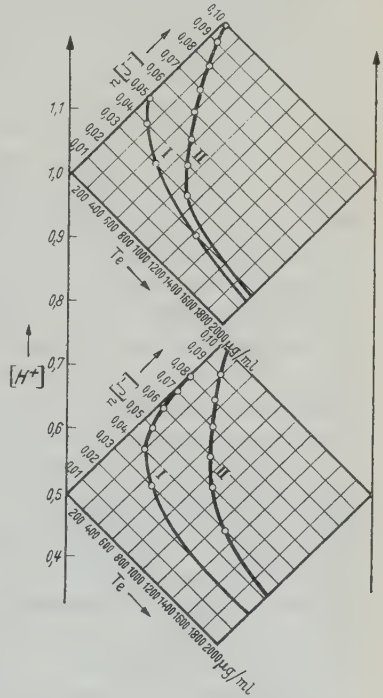


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Tellurjodfarbkomplexes von der Wasserstoff-, Tellur- und Jod-Ionenkonzentration.

Bei Anwendungen von 100 ml Titrierlösungsvolumen kann man nach der obigen Reaktionsgleichung mit 1, 2, 3 oder 4 ml n KJ-Lösung (unter Beachtung des notwendigen Überschusses) 15, 30, 45 und 60 mg Selen reduzieren. Die Tab. 4 zeigt so durchgeführte Selentitrationen neben wechselnden Tellurmengen. Die letzte Spalte zeigt, daß man richtige Se-Werte erhält.

Die Tab. 5 zeigt, wieviel Milligramm Tellur in den 4 möglichen Fällen maskiert werden kann.

Tabelle 5.

Bei 100 ml Lösungsvolumen, 0,5 n H_2SO_4		
$[J^-]$	stören mit Sicherheit nicht: mg Te/100 ml	können titriert werden: mg Se/100 ml
0,01	175	15
0,02	100	30
0,03	50	45
0,04	20	60

Es ergibt sich die folgende Arbeitsweise:

Aus Einwaage und Tellurtitration kennt man den maximal möglichen Selenwert. Die Tab. 5 zeigt, wieviel Tellur maskiert werden kann und wieviel Selen titrimetrisch bestimmbar ist, wenn man 1, 2, 3 oder 4 ml n Kaliumjodidlösung zugibt. Danach müssen Einwaage und Milliliterzahl an Kaliumjodid-Lösung gewählt werden.

Der p_H-Wert ist von geringem Einfluß. Die Lösung muß zwischen 0,5 n und 1n schwefelsauer sein. Nach der KJ-Zugabe wird das ausgeschiedene Jod wie üblich zurücktitriert.

Als einfache Arbeitsvorschrift nimmt man dann, wenn man die Überlegung mit Hilfe der Tab. 5 sparen will, immer 1 ml KJ-Lösung, muß aber dann bedenken, daß man nur 15 mg Selen bestimmen kann.

Die in Tab. 4 gezeigten Selenbestimmungen sind nach der üblichen Jodtitration mit Stärke als Indicator durchgeführt. Das Schwanken der Werte zeigt, daß die Endpunktserkennung schwierig ist. Der Farbumschlag erfolgt nämlich nicht wie bei Selen allein vom Tiefblau der Jodstärkelösung zum Ziegelrot des gefällten Selens, sondern von Tiefblau nach Blauviolett. Dabei muß zum Schluß sehr langsam titriert werden; der Endpunkt kann mit Sicherheit nur durch Danebenstellen einer austitrierten Lösung erkannt werden.

Da dieser Mangel für Serienanalysen nicht tragbar ist, haben wir die Endpunktserkennung durch das nachfolgende einfache Verfahren verbessert:

Die Hauptmenge des freigesetzten Jods wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Dann stellt man den Erlenmeyer-Kolben auf das Sandbad und erhitzt auf 60°. Nach Zugabe von Stärke wird wie üblich zurücktitriert. Der Umschlag erfolgt jetzt wieder von Tiefblau nach Ziegelrot und ist sehr gut zu erkennen.

Die Erklärung dafür dürfte im Folgenden liegen: Das Thiosulfat kann mit Jod zu Tetrathionat und mit Tellur(IV)-Ionen, wie schon Norris und Fay[4] fanden, zu einem gelben Farbkomplex reagieren. Aus diesen gelben Lösungen haben ungefähr zur selben Zeit Olaf Voss in Norwegen[6] und wir[1] Alkalisalze isolieren können, die sich als die Salze der Monotelluropentathionsäure herausstellten. Da die Tellur-Ionenkonzentration konstant bleibt, die Jodkonzentration gegen den Endpunkt zu stark abnimmt, ist verständlich, daß die Wechselwirkung des Thiosulfats mit den Tellur(IV)-Ionen die Endpunktsindication bei Zimmertemperatur stört. Es war aber zu erwarten, daß bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht der Reaktion des Monotelluropentathionat-Ions zum Tellur(IV)-Ion und zum Thiosulfat-Ion weitgehend auf der Seite des Zerfalls liegt, und so konnte bei erhöhten Temperaturen diese Reaktion nach Norris und Fay nicht mehr stören, was durch das Experiment bestätigt wird.

Literatur.

[1] Geiersberger, K.: unveröffentlicht. — [2] Hoffmann, J. I., and G. E. F. Lundell: J. Res. Nat. Bur. Standards **22**, 465 (1939). — [3] Lang, R., u. E. Faude: diese Z. **108**, 258 (1937). — [4] Norris, T., and W. Fay: Amer. Chem. J. **23**, 119 (1930). — [5] Stockdale, D.: Analyst **75**, 150 (1950); vgl. diese Z. **132**, 145 (1951). — [6] Voss, O.: Acta Chemica Scand. **3**, 708 (1949).

Dr. Karl Geiersberger, Kiel, Brunswiker Straße 2—6.

Aus dem Alizarin-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Die potentiometrische Bestimmung von O,O'-Diäthyl-O-p-Nitrophenylthiophosphat (E 605) bzw. des homologen Dimethylesters, des O,O'-Dimethyl-O-p-Nitrophenylthiophosphats in üblichen Handelspräparaten.

Von

M. Schönamsgruber.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. November 1951.)

Nachstehend wird eine Methode mitgeteilt, welche erlaubt, die aktive Substanz in den üblichen flüssigen und festen E 605-Handelspräparaten zu bestimmen. Diese Methode wird seit einem Jahr neben anderen Bestimmungsverfahren zur Kontrolle unserer Wirkstoffpräparate benutzt.

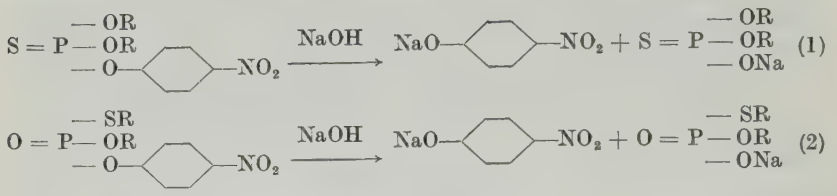
In der Literatur sind eine ganze Reihe von Analysenmethoden bekannt geworden, wie z. B. die Methode von Averell und Norris[1], die colorimetrische Methode von Ketelaar und Hellingman[3], die polarographische Methode von C. V. Bowen und F. Edwards[2] und ähnliche. Da das vorliegende potentiometrische Analysenverfahren durch seine maßanalytische Grundlage sehr einfach ist und etwa 0,5—2 g aktive Substanz zur Analyse benötigt, ergibt sich im Vergleich zu den bekanntgewordenen Mikromethoden ein günstigerer Umrechnungsfaktor. Der wichtigste Vorteil der potentiometrischen Analyse dürfte jedoch in ihrer raschen Durchführbarkeit liegen, so daß eine vollständige Analyse eines flüssigen oder festen Präparates auf darin enthaltene freie Säure, freies p-Nitrophenol, isomeren Ester, das O,S-Dialkyl-O-p-Nitrophenylphosphat und endlich reinen Wirkstoff nur 2—3 Std benötigt. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil der Methode gegenüber anderen E 605-Analysenverfahren ist der Erhalt von 2 Werten für den reinen Wirkstoff: einen aus der p-Nitrophenol-, den anderen aus der Säure-Komponente des Wirkstoffs.

1. Methode.

α) Die Verseifung des gesamten Wirkstoffs bei 100°.

Es wurde gefunden, daß der Wirkstoff also das 0,0-Diäthyl (bzw. Dimethyl)-O-p-Nitrophenyl-thiophosphat (1) und auch die beiden isomeren Wirkstoffe, das O,S-Diäthyl (bzw. Dimethyl)-O-p-Nitrophenyl-

phosphat (2) in kochendem 0,3 n Alkali mit Dioxan als Lösungsvermittler schon in 1 Std quantitativ im Sinne der Gleichungen (1) und (2) verseift werden.



Die Tatsache, daß die entstehenden O,O-Dialkyl-thiophosphorsäuren (1) bzw. O,S-Dialkylphosphorsäuren (2) keine weitere Spaltung mehr unter den gewählten Bedingungen erleiden, macht die potentiometrische Bestimmung besonders einfach und läßt das p-Nitrophenol leicht neben den Estersäuren bestimmen. Bei den täglich durchgeführten vielen E 605-Analysen ist nie eine Spaltung der sekundären O-Alkylgruppe festgestellt worden.

Das Prinzip der Methode besteht also darin, eine eingewogene Menge Wirkstoff mit einer bekannten überschüssigen Menge 0,3 n Natronlauge bei 100° zu verseifen. Die stark alkalische Lösung wird nach der Verseifung mit eingestellter Salzsäure auf p_H 10,2 zurücktitriert, um das überschüssige Alkali zu bestimmen (b). Bei p_H 10,2 liegt das Alkali nur noch als p-Nitrophenolnatrium vor, welches seinerseits zwischen p_H 10,2 und 4,5 zurücktitriert wird und somit die Menge des gesamten p-Nitrophenols (P) ergibt. Die Differenz zwischen dem zur Verseifung vorgelegten Alkali A und der bis p_H 4,5 zurücktitrierten Säuremenge ergibt den Verbrauch an Alkali durch die gebildete Dialkylestersäure.

β) Die Bestimmung der freien Säure, des freien p-Nitrophenols und des isomeren Wirkstoffs durch direkte und indirekte Titration mit 0,1 n Natronlauge nach vorhergehender kalter Verseifung.

Von den nach 1α erhaltenen Werten für den gesamten Wirkstoff sind je nach der Reinheit der Präparate die Beträge für eventuell vorhandene freie Säure, überschüssiges p-Nitrophenol und insbesondere der Gehalt an isomerem Wirkstoff in Abzug zu bringen. Es ist bekannt, daß der isomere Wirkstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in 50%igem Aceton oder Dioxan* (in Methanol erfolgt teilweise Umesterung!) von überschüssiger 0,1 n Natronlauge quantitativ verseift wird. Da andererseits

* In letzter Zeit wurde, um nur ein Lösungsmittel zu benötigen, von Aceton für die Bestimmung des isomeren Wirkstoffs ebenfalls auf Dioxan auch bei der kalten Verseifung übergegangen. Der Vollständigkeit halber wird nachfolgend trotzdem die Reinigung für Aceton mit angegeben.

der normale Wirkstoff unter den gleichen Bedingungen stabil ist, läßt sich der isomere Anteil durch seinen Laugeverbrauch bestimmen.

Eine abgewogene Menge Wirkstoff wird also mit 0,1 n Natronlauge bis p_H 4,5 titriert, um vorhandene freie Estersäuren oder sonstige starke anorganische Säuren zu ermitteln (Wert *s*). Dann gibt man weiteres Alkali zu, bis der stark alkalische p_H-Wert 12 erreicht wird (die gesamte vorgelegte Laugemenge sei *A*), läßt zur Verseifung des isomeren Wirkstoffs einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann in analoger Weise wie bei der Gesamtverseifung zurück. Man erhält aus der Differenz zwischen *A*, dem Gesamtalkali und der bis p_H 4,5 zurücktitrierten Säuremenge, den Verbrauch an Alkali durch die freie Säure (*s*) und durch die isomere Estersäure (*i*), welche bei der Spaltung des isomeren Wirkstoffs entstanden ist, also $i + s$. Da *s* durch die direkte Titration bekannt ist, ergibt sich damit der Gehalt an isomerem Wirkstoff (*i*) in der Probe. Aus dem Verbrauch an Säure zwischen p_H 10,2 und 4,5 erhält man das gesamte p-Nitrophenol (*p*). Die Differenz von gefundenem Gesamt-p-Nitrophenol (*p*) und dem aus der Säurekomponente bestimmten isomeren Wirkstoff (*i*), *p*—*i*, ergibt das in der Probe vorhandene ungebundene p-Nitrophenol *f*.

Die Menge des eigentlichen reinen Wirkstoffs (*W*) in der nach 1α bzw. 1β untersuchten Probe kann nun auf 2 Arten berechnet werden, nämlich einmal (W_S) aus dem *Lauge*verbrauch bei Rücktitration bis p_H 4,5, das andere Mal (W_P) aus der zur Rücktitration zwischen p_H 10,2 und 4,5 verbrauchten *Säure*menge. Sowohl der Laugeverbrauch als auch die verbrauchte Säuremenge sind bei der heißen Verseifung nach 1α um *W* größer als bei der kalten Verseifung nach 1β, so daß man findet:

$$W_S = A - (b_2 + P) - (s + i) \text{ und } W_P = P - p;$$

W_S und W_P sollten naturgemäß übereinstimmen. In Wirklichkeit bedingen Titrationsfehler kleine Differenzen. Darüber und über Korrekturen, die bei kleinen Wirkstoffmengen an den Titrationswerten anzubringen sind, wird auf Seite 32 näher berichtet.

Der schematische Verlauf einer potentiometrischen Gesamtanalyse und deren Auswertung ist aus den Kurven der Abbildung 1 (S.28) ersichtlich.

2. Ausführung.

α) Apparatur:

Das Potentiometer ist ein übliches Röhrengalvanometer mit einer stabförmigen Glaselektrode von etwa 15 cm Gesamtlänge und 1,2 cm Durchmesser. Als Ableitungselektrode dient eine gesättigte Kalomel-Capillarelektrode mit Asbestfaden, welche sich sehr gut wegen ihrer geringen Diffusion bewährt hat. Glas- und Kalomel-Elektrode sind zusammen mit einem Spiralrührer so montiert, daß ein 250 ml-Becherglas bequem auswechselbar ist. Das Anzeigeinstrument ist direkt auf p_H-Werte geeicht und läßt 0,1 p_H bequem ablesen.

β) Notwendige Lösungen und Lösungsmittel:

1. 0,3n, 0,1n und 0,05 n HCl-Lösungen werden auf übliche Urtitersubstanzen, wie Borax, Soda oder Kaliumjodid und Quecksilberoxyd gegen Methylrot genau in angegebener Normalität eingestellt.

2. 0,3n, 0,1n und 0,05 n NaOH-Lösungen müssen sodafrei sein und werden in automatischen Büretten unter Natronkalkverschluß aufbewahrt. Ihre Einstellung auf genau 0,3; 0,1 und 0,05 normal erfolgt primär mit obigen normalen Säuren im destillierten Wasser gegen Methylrot.

3. Säureäquivalent-Wert A der Laugelösungen (2) und die Blindwert-Korrektur k des Lösungsmittelgemisches:

Der für die Berechnung des Wirkstoffs notwendige Wert A und der bei bestimmten Bedingungen notwendige Korrekturwert k werden erhalten durch Aufnahme der potentiometrischen Neutralisationskurve (siehe Abb. 1, Kurve 3) unter genau den *gleichen* Bedingungen, wie die Wirkstofftitration bzw. die Verseifung erfolgt. Der Wert A ist gleich der Zahl Milliliter 0,3n 0,1n oder 0,05 n HCl-Lösung, welche bei der Rücktitration einer bestimmten vorgelegten Laugenmenge g verbraucht werden. Der Wert A, der nach (2) gleich g gefunden werden müßte, weicht tatsächlich um einige Zehntel ml von g ab. Ursachen für diese Abweichungen sind die Verschiebung der Dissoziations-Verhältnisse im organisch-wäßrigen Lösungsmittelgemisch und geringe Verunreinigungen im organischen Lösungsmittel; außerdem haben der p_H-Wert des destillierten Wassers, die Eigenschaften der Glaselektrode und ähnliches einen gewissen Einfluß. Der Wert A muß bei Änderung eines dieser Faktoren neu bestimmt werden; bei sehr genauen Analysen ist stets eine Bestimmung von A bzw. k gleichzeitig neben der eigentlichen Wirkstoffbestimmung durchzuführen. Die Blindwert-Korrektur k des Lösungsmittelgemisches ist die Differenz an ml zurücktitrierter Säure zwischen p_H 10,2 und 4.5. Da die Neutralisationskurve steil verlaufen soll, muß k so klein als möglich gehalten werden. Über den Abzug des k-Wertes von p bzw. P siehe 2ε.

4. Aceton wird als wäßriges Gemisch 1:1 bei der potentiometrischen Bestimmung des isomeren Wirkstoffs angewandt. Da es sich gezeigt hat, daß selbst „analysenreines" Aceton in 0,1 n NaOH-Lösung nicht immer genügend stabil ist und eine Abflachung der Neutralisationskurve (siehe Abb. 1, Kurve 3) im Bereich von p_H 6 bis 4 ergeben kann, also zu hohen k-Werten führt, wurde folgende Reinigung angewandt: 1 l technisch reines (oder analysenreines) Aceton wird mit 35 ml 30%iger KOH-Lösung und 4 g Kaliumpermanganat etwa 5 Std am Rückfluß gekocht und dann abdestilliert. Dieses noch wasserhaltige Destillat wird direkt zur Titration verwandt. Die Kontrolle erfolgt durch Aufnahme der Neutralisationskurve und Bestimmen der A- und k-Werte. Die Aufbewahrung erfolgt wie bei Dioxan (5). An Stelle von Aceton kann zur kalten Verseifung gereinigtes Dioxan angewandt werden. Bei der Extraktion der Wirkstoff-Staube ist Dioxan dem wasserhaltigen Aceton vorzuziehen.

5. Dioxan dient im Gemisch mit 0,3n bzw. 0,05n NaOH-Lösung zur vollständigen Verseifung des Wirkstoffs. Das gewöhnliche technische bzw. das unbrauchbar gewordene Dioxan wird wie folgt gereinigt: 2 l Dioxan werden mit 10 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat, 30 g Ätznatron und 50 ml Wasser 8 Std am Rückflußkühler unter Rühren gekocht, dann (eventuell im Vacuum) abdestilliert und über Nacht mit 110 g Ätzkali getrocknet. Das Dioxan wird von der Lauge getrennt und über 1—2 g metallischem Natrium destilliert. Auf solche Weise behandeltes Dioxan ist gegen kochendes Alkali beständig. Die nach 2β, 3 aufzunehmende Neutralisationskurve muß auch nach stundenlangem Kochen den gleichen Verlauf zeigen wie die Kurve, die bei der Titration von 0,3 n NaOH-Lösung ohne vorheriges Kochen am Rückfluß erhalten wird (A-Wert innerhalb 0,1 ml und k innerhalb

0,2 ml konstant). Das gereinigte Dioxan muß in braunen Flaschen aufbewahrt werden; auch dann ist die Haltbarkeit begrenzt, so daß bei Herstellung größerer Mengen gereinigten Dioxans es unbedingt notwendig ist, die Brauchbarkeit des Lösungsmittels entsprechend der gegebenen Vorschrift wenigstens alle 8 Tage zu kontrollieren. Beim serienmäßigen Arbeiten mit Dioxan ist auf dessen toxische Wirkung zu achten.

6. Destilliertes Wasser darf nur in ganz bestimmten Mengen, um die Verdünnung in reproduzierbaren Grenzen zu halten, bei den einzelnen Bestimmungen zugesetzt werden. Soweit es sich um 0,3 n und 0,1 n Natronlauge handelt, genügt gewöhnliches destilliertes Wasser. Für Bestimmungen mit 0,05 n Natronlauge stört bereits die im Wasser vorhandene Kohlensäure, ferner muß das Wasser, um den gleichen Säureäquivalentwert A bzw. k zu erhalten, auf einen bestimmten p_H-Wert gestellt werden. Zu diesem Zwecke werden einige Liter destillierten Wassers unter Zusatz von 5 ml 0,1 n Salzsäure kräftig gekocht und dann kochend, nach Umfüllen in eine Destillations-Apparatur unter Natronkalkverschluß, bis zu drei Viertel des ursprünglichen Volumens überdestilliert. Nach Einstellen auf p_H 6,0 mit einer Spur 0,1 n HCl- bzw. NaOH-Lösung wird das Wasser in einer Flasche mit Schlauchableitung am unteren Tubus unter Natronkalkverschluß neben die Potentiometer-Apparatur bereitgestellt.

γ) Arbeitsweise:

Im folgenden werden behandelt I. die Titration auf freie Säure, freies p-Nitrophenol und isomeren Wirkstoff, II. die Gesamtverseifung des Wirkstoffs, III. die Arbeitsweise für den 20%igen E 605-Staub (welche bis auf die Extraktionsmethode mit I. und II. praktisch identisch ist) und IV. die Analyse des 2%igen E 605-Staubes.

I. Titration auf freie Säure, freies p-Nitrophenol und isomeren Wirkstoff:

Man löst 4 g E 605-Flüssigpräparate oder 2 g technischen Wirkstoff mit weniger als 1 g isomerem Ester in einem 250 ml-Becherglas in 50 ml gereinigtem Aceton oder Dioxan verdünnt mit 50 ml destilliertem Wasser und titriert mit 0,1 n Natronlauge.

Entsprechend dem Kurvenbild 1 in Abb. 1 (S. 28) seien verbraucht worden:

1. Vom Anfangs-p_H-Wert (gewöhnlich 2—3) bis p_H 4,5 s ml 0,1 n Natronlauge (s ml sind äquivalent der eventuell vorhandenen freien Estersäure bzw. freien isomeren Estersäure oder sonstigen starken Säuren; bei p_H 4,5 sind diese quantitativ in ihre Na-Salze übergeführt (Kurve 1).

2. Von p_H 4,5 bis p_H 10,2 f_1 ml 0,1 n Natronlauge (f_1 ml sind äquivalent dem freien p-Nitrophenol, das bei p_H 4,5 als freies Phenol vorliegt, bei p_H 10,2 quantitativ in das Na-Salz übergegangen ist. Kurve 1).

Anschließend erhöht man

3. das Gesamtalkali auf g ml (meist 20 ml) 0,1 n NaOH-Lösung (Kurve 1 oder 2) und läßt 3 min* nur gelinde weiterrühren (Vorsicht, Fehler durch Einrühren von Kohlensäure).

* Bei höherem Gehalt an isomerem Wirkstoff sind bis zu 10 min Verseifungsdauer nötig.

Bei der Rücktitration seien gefunden:

4. vom End-p_H-Wert > 11 bis p_H 10,2 b_1 ml 0,1 n Salzsäure (b_1 ml sind äquivalent dem Überschuß von NaOH; bei p_H 10,2 ist das freie Alkali zurücktitriert, es liegt nur noch das Alkali als p-Nitrophenol-Natrium vor. b_1 muß wenigstens 5 ml 0,1 n HCl betragen, andernfalls ist die Analyse mit mehr Laugenüberschuß oder mit kleinerer Einwaage zu wiederholen. Kurve 2).

5. Von p_H 10,2 bis p_H 4,5 p ml 0,1 n Salzsäure (p ml sind äquivalent dem gesamten p-Nitrophenol, das als Na-Salz zwischen p_H 10,2 und p_H 4,5 titriert wird. Kurve 2).

6. Parallel zu dieser Titration auf isomeren Wirkstoff wird eine Blindtitration (Kurve 3) unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Wirkstoff durchgeführt, indem g ml (z. B. 20) 0,1 n NaOH-Lösung in 50 ml Aceton bzw. Dioxan gleicher Reinheit und 50 ml Wasser vorgelegt werden. Nach $2\beta, 3$ wird durch Aufnahme der Neutralisationskurve zwischen p_H 10,2 und 4,5 k_1 ml 0,1 n Salzsäure (etwa zu 0,5 ml) und bei p_H 4,5 A_1 ml 0,1 n Salzsäure (etwa 20,2 für g gleich 20 ml) gefunden.

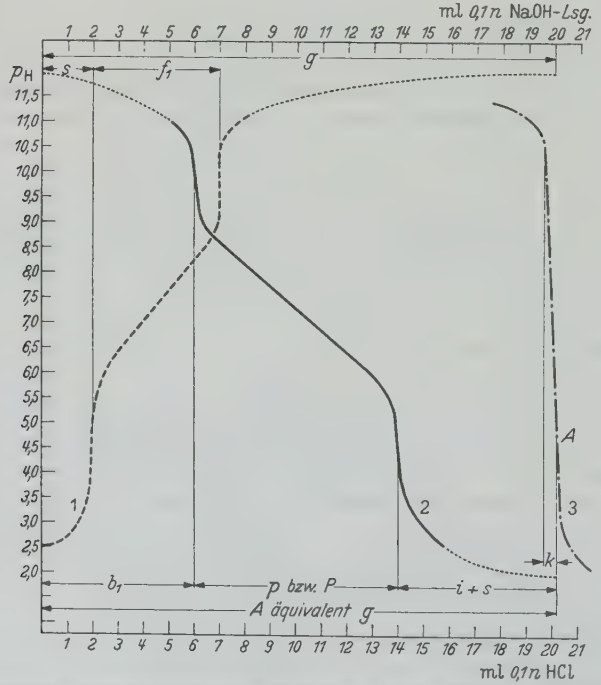


Abb. 1. Schematisches Kurvenbild einer potentiometrischen Wirkstoffanalyse. ------ Kurve 1, direkte Titration mit 0,1 n Natronlange; ——— Kurve 2, indirekte Titration mit 0,1 n Salzsäure; —·—·— Kurve 3, Neutralisationskurve von 0,1 n Natronlauge mit 0,1 n Salzsäure zur Bestimmung von A und k; ····· nicht experimentell bestimmte Teile der Kurven. — Ferner bedeuten: s freie Säure; i Säure aus isomerem Wirkstoff; g Gesamtlauge-Einsatz; Säuremenge äqui v. g bei p_H 4,5; b_1 zurücktitrierte 0,1 n Salzsäure bis p_H 10,2; p (bzw. P) Summe von freiem und gebundenem p-Nitrophenol; f_1 freies p-Nitrophenol. Alle Werte sind in ml 0,1 n Natronlauge bzw. 0,1 n Salzsäure ausgedrückt.

II. Gesamtverseifung:

1—1,3 g Methyl- oder Äthylwirkstoff 100%ig, entsprechend mehr bei schwächeren Handelspräparaten, werden in 150 ml Schliffkölbchen eingewogen, mit 50 ml nach 2β, 5 gereinigtem Dioxan gelöst, mit 40 ml 0,3 n Natronlauge versetzt und zur Verseifung 1 Std am Rückfluß unter Natronkalkverschluß gekocht. Der Inhalt des Kölbchens bzw. des Kühlers wird mit 50 ml destilliertem Wasser quantitativ in ein 250 ml-Becherglas gespült (die Menge des Spülwassers ist konstant zu halten). Diese alkalische Lösung wird nach Abkühlung auf Zimmertemperatur der üblichen potentiometrischen Titration mit 0,3 n HCl unterworfen. Man erhält das Kurvenbild 2 Abb. 1.

Ausgedrückt in allgemeinen Zahlen seien bei der Wirkstoffverseifung angewandt bzw. gefunden worden:

1. Einwaage an Wirkstoff bzw. Wirkstoffpräparat E_2 *g*.

2. Zur Verseifung angewandtes Gesamtalkali 40 ml 0,3 n NaOH-Lösung, äquivalent A_2 ml 0,3 n HCl.

3. Vom Ausgangs-p_H-Wert 12 der alkalischen Lösung C b_2 ml 0,3 n HCl bis p_H 10,2. Bedeutung von b_2 siehe b_1).

4. Von p_H 10,2 bis p_H 4,5 *P* ml 0,3 n HCl (Bedeutung von *P* siehe bei *p*).

5. Parallel zur eigentlichen Wirkstoffverseifung läuft die Blindverseifung in 50 ml Dioxan der gleichen Reinheit mit 40 ml 0,3 n Natronlauge; nach einstündigem Kochen wird mit 50 ml destilliertem Wasser gespült und mit 0,3 n HCl zurücktitriert. Gemäß 2β, 3 erhält man die Werte: k_2 bzw. A_2 ml 0,3 n HCl (k_2 ungefähr 0.6 ml hat bei der hohen Einwaage keine Korrekturfunktion, sondern dient zur Reinheitskontrolle des Dioxans; A_2 ergibt sich zu etwa 40,2 ml).

III. 20%iger E 605-Staub:

1. Extraktion für die Titration auf isomeren Wirkstoff usw.

10 g Staub werden in einem Zentrifugenglas (etwa 200 ml) 4mal mit je 25 ml Dioxan* bei Zimmertemperatur gründlichst vermischt; die Suspension wird bei 3500 Touren pro Minute in der Zentrifuge getrennt. Man vereinigt die 4 Extrakte (~ 90 ml) Wirkstofflösung quantitativ in einem 250 ml-Becherglas, versetzt mit 50 ml destilliertem Wasser und führt die Titration analog 2γ I durch.

Die Blindtitration analog 2γ I, aber mit 90 ml Dioxan und 50 ml destillertem Wasser liefert für 20 ml 0,1 n Natronlauge A_3 zu 20,4 ml und k_3 zu etwa 0,5 ml.

2. Gesamtverseifung.

Man vermischt 5 g E 605-Staub gründlich 3mal mit je 20 ml Dioxan heiß oder kalt und gewinnt die Extrakte durch Zentrifugieren analog III, 1; sie werden im Verseifungskolben vereinigt und genau nach 2γ II verseift. Zur Prüfung und Kontrolle der Vollständigkeit der Extraktion kann der Staubrückstand noch 3mal mit je 20 ml Dioxan extrahiert und die vereinigten Extrakte einer Verseifung mit 0,05 n Natronlauge analog IV, 2 unterworfen werden (siehe später). Die dadurch erhaltenen Korrekturen sind bei richtiger Erst-Extraktion kleiner als 0,2% Wirkstoff.

---

* Dioxan ist dem Aceton vorzuziehen, da letzteres durch seinen Wassergehalt (etwa 2—3%) p-Nitrophenol, welches an den alkalischen Bestandteilen des Staubs gebunden ist, ablösen kann, was zu einem zu hohen Abzug von *p* gegenüber *P* führen würde, da letzteres durch Dioxan-Extraktion gewonnen wird.

IV. 2%iger E 605-Staub:

1. Titration auf isomeren Wirkstoff.

30 g Staub werden zuerst mit 35 ml Dioxan, dann noch 3mal mit je 25 ml Dioxan gründlich verrührt und die Extrakte durch Zentrifugieren gewonnen; man vereinigt in einem 250 ml-Becherglas, versetzt mit 30 ml destilliertem und kohlensäurefreiem Wasser von p_H 6 und titriert mit 0,05 n NaOH- bzw. 0,05 n HCl-Lösung analog der Vorschrift 2γ I auf freie Säure, freies p-Nitrophenol und isomeren Wirkstoff.

Die Blindtitration mit 90 ml Dioxan und 30 ml Wasser von p_H 6,0 liefert A_4 bzw. k_4 (A_4 etwa 20,4 für 20 ml 0,05 n NaOH-Lösung, k_4 etwa 0,5 ml).

2. Gesamtverseifung.

10—11 g E 605-Staub mit möglichst 200 mg 100%igem Wirkstoff werden das erste Mal mit 25 ml Dioxan und dann noch 2mal mit 20 ml Dioxan extrahiert, die abzentrifugierten Extrakte werden im Verseifungskolben mit 40 ml 0,05 n Natronlauge 2 Std am Rückfluß unter Natronkalkverschluß gekocht, mit 30 ml destilliertem Wasser von p_H 6 in ein 250 ml-Becherglas gespült und mit 0,05 n HCl analog 2γ II titriert.

Die Blindtitration in 60 ml Dioxan mit 30 ml destilliertem Wasser von p_H 6 liefert A_5 bzw. k_5 (A_5 etwa 40,4 ml und k_5 etwa 1,5 ml 0,05 n HCl).

V. Um die zwei getrennten Extraktionen des E 605-Staubes, einma. für die Gesamtverseifung und ein zweites Mal für die Titration auf isomeren Wirkstoff zu vermeiden, ist es selbstverständlich möglichl die Extraktion für beide Bestimmungen in einer Operation durchzuführen,

Dafür werden 15 g 20%iger Staub oder 30 g 2%iger Staub das erste Mal mit 35 ml Dioxan und dann noch 3mal mit je 25 ml Dioxan extrahiert und die vereinigten Extrakte auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 30—40 ml für die Gesamtverseifung, die restlichen 70—60 ml für die Titration eingesetzt, wobei das fehlende Volumen mit reinem Dioxan nach vorstehenden Vorschriften III und IV entsprechend ergänzt wird.

Die Werte aus den getrennten Extraktionen dürften jedoch genauer sein, da mehr Lösungsmittel bei der Extraktion auf die gleiche Staubmenge entfällt und außerdem keine Volumenfehler auftreten können. Bei Einzelanalysen von Stäubemitteln ist daher den Vorschriften III bzw. IV der Vorzug zu geben. Dagegen ist die Methode V bequemer und zeitsparender bei Analysen, welche den Zweck verfolgen, nur die zeitliche Änderung der aktiven Substanz zu bestimmen.

δ) Berechnung.

Ist i der Anteil des isomeren Wirkstoffs, so folgt aus den Titrationen 2γ I bzw. III 1 und IV 1 und der Beziehung zwischen A_1 (äquivalent g) b_1, p, s und i (siehe Kurve 1 und 2, Abb. 1).

1. $$i + s = A_1 - (b_1 + p)$$

($i + s$ ist äquivalent der freien Säure (aus Kurve 1) und der durch Verseifung entstehenden isomeren Säure. Bei p_H 4,5 ist das gesamte Alkali, freies NaOH $= b_1$ und p-Nitrophenolnatrium $= p$ zurücktriert;

es liegen nur noch die Na-Salze der freien und isomeren Säure vor, welche sich äquivalent aus der Differenz vom Gesamtalkali A_1 und dem zurücktitrierten Alkali $b_1 + p$ ergeben).

Aus 1. folgt:

2. $$i = A_1 - (b_1 + p + s)$$

Der isomere Wirkstoff i wird somit aus seiner Säurekomponente ermittelt.

Subtrahiert man dann vom Gesamt-p-Nitrophenol p den Anteil des p-Nitrophenols aus dem isomeren Wirkstoff, welcher gleich ist dem Betrag i in ml 0,1 n NaOH- bzw. HCl-Lösung, so erhält man das freie p-Nitrophenol f. Daraus folgt:

3. $$p - i = f$$

(f_1 aus der direkten Titration ist durch Einsetzen der Verseifung von isomerem Wirkstoff stets höher als f; f_1 hat nur orientierende Bedeutung).

Für die Praxis hat sich folgende Niederschrift der experimentellen Daten bewährt (Zahlenbeispiele aus der Abb. 1):

I. Direkte Titration (Kurve 1)

p_H . . . . . z. B.	2,5 bis 4,5	bis 10,2	>11
ml Gesamtlaugeverbrauch	0	2	7	20 = 20,2 0,1 n HCl bei p_H 4,5
allgemeine Bezeichnung . .	—	s	$s + f_1$	g äquiv. A_1 (siehe Kurve 3)

II. Indirekte Titration (Kurve 2)

p_H	>11	bis 10,2	bis 4,5
Gesamtsäureverbrauch . .	0	6	14
allgemeine Bezeichnung . .	—	b_1	$b_1 + p$

Aus diesem Schema und den vorhin entwickelten Gleichungen ergeben sich folgende Werte:

allgemeine Bezeichnung . .	s	(f_1)	$i + s$	i	p	f
ml 0,1 n NaOH bzw. HCl .	2	(5)	6,2	4,2	8	3,8

Die Berechnung kann nun in verschiedener Weise erfolgen. Man rechnet die Milliliter, welche äquivalent den zu bestimmenden Substanzen sind, auf die Einwaage von 1 bzw. 100 g um und setzt diese mit den in gleicher Weise umgerechneten Werten der Gesamtverseifung in Beziehung. Diese Rechnungsweise in mval-Prozenten ist wissenschaftlich die exaktere, da nur die Endwerte mit den Mol.-Gewichten multipliziert werden. Der einfacheren Darstellung wegen wird nachstehend eine Rechnungsweise angegeben, die freie Säure, freies p-Nitrophenol usw. als Wirkstoff berechnet und als Prozentwerte von der Gesamtverseifung direkt in Abzug bringt.

4. Aus den erhaltenen Titrationswerten berechnen sich, in allgemeinen Zahlen ausgedrückt, bei einer Einwaage von E_1 g

$$\frac{s \cdot 0{,}1 \text{ (bzw. } 0{,}05) \cdot M}{10 \cdot E_1} = \% \text{ freie Säure}$$ (ber. als Wirkstoff v. Mol.-Gew. $M = 291$ bzw. 263)

$$\frac{i \cdot 0{,}1 \text{ (bzw. } 0{,}05) \cdot M}{10 \cdot E_1} = \% \text{ isomerer Wirkst.}$$ (ber. als Wirkstoff v. Mol.-Gew. $M = 291$ bzw. 263)

$$\frac{f \cdot 0{,}1 \text{ (bzw. } 0{,}05) \cdot M}{10 \cdot E_1} = \% \text{ freies p-Nitrophenol}$$ (ber. als Wirkstoff v. Mol.-Gew. $M = 291$ bzw. 263)

Für die Berechnung des reinen Wirkstoffes aus den Gesamtverseifungen (siehe unten) ist es zweckmäßig, folgende prozentuale Größen anzugeben:

$$K_s = \frac{(i + s) \cdot 0{,}1 \text{ (bzw. } 0{,}05) \cdot M}{10 \cdot E_1} = \% \text{ freie Säure und isomerer Wirkstoff (berechnet auf das Mol.-Gew. } M)$$

und

$$K_p = \frac{p \cdot 0{,}1 \text{ (bzw. } 0{,}05) \cdot M}{10 \cdot E_1} = \% \text{ freies p-Nitrophenol und isomerer Wirkstoff (ber. auf das Mol.-Gew. } M)$$

5. Aus den Werten der Gesamtverseifung 2γ, II, III 2 und IV 2 ergibt sich bei der Einwaage von E_2 g der rohe Wirkstoffwert,

aus dem Säureanteil:

$$S = \frac{(A_2 - b_2 - P) \cdot 0{,}3 \cdot M}{10 \cdot E_2} = \% \text{ Gesamtwirkstoff vom Mol.-Gew. } M$$

aus dem p-Nitrophenolanteil:

$$T = \frac{P \cdot 0{,}3 \cdot M}{10 \cdot E_2} = \% \text{ Gesamtwirkstoff vom Mol.-Gew. } M$$

(analog aus A_5 und der Verseifung mit 0,05 n Natronlauge erhält man die Werte für den 2%igen Staub).

Schließlich erhält man die reinen Wirkstoffwerte in Prozenten

a) aus dem Säureanteil:

$$W_s = S - K_s = \% \text{ reiner Wirkstoff vom Mol.-Gew. } M$$

b) aus dem p-Nitrophenolanteil:

$$W_p = T - K_p = \% \text{ reiner Wirkstoff vom Mol.-Gew. } M$$

ε) Korrekturen und Fehlergrenzen.

Bei Aufnahme der Titrationskurven von reinem p-Nitrophenol und reinem Wirkstoff wurde festgestellt, daß der obere Äquivalenzpunkt p_H 10,2 gering mit der Konzentration an zu titrierendem p-Nitrophenol fällt. Da es angenehmer ist, auf einen konstanten Äquivalenzpunkt titrieren zu können als jedesmal die Kurve aufnehmen zu müssen, sind bei folgenden kleinen Wirkstoffmengen bzw. äquivalenten p-Nitrophenol-Mengen die p- und P-Werte durch die k-Werte (siehe 2β, 3) entsprechend zu verkleinern:

1. bei zu titrierenden Wirkstoffmengen bis zu 105 mg E 605 bzw. 95 mg Methylhomologen, äquivalent 50 mg p-Nitrophenol, tritt an Stelle von p bzw. P p—k;

2. bei Wirkstoffmengen von 105—210 mg Äthylwirkstoff oder 95 bis 190 mg Methylwirkstoff, äquivalent 50—100 mg p-Nitrophenol, tritt an Stelle von p p—k bis 50 mg und linear fallend bis p—0 bei 100 mg.

Im übrigen wird durch die Einwaagen von 1 g Wirkstoff für die Gesamtverseifung und von 10 g 2%igem Staub (entsprechend meist 200 mg Wirkstoff) jegliche Korrektur überflüssig. Es sind also im allgemeinen nur die oft kleinen p-Werte (freies p-Nitrophenol und p-Nitrophenol) aus isomerem Wirkstoff, entsprechend zu korrigieren, was also im Kp-Wert (siehe 2 δ, 4) zur Auswirkung kommt.

3. Da 50 mg p-Nitrophenol 3,6 ml 0,1 n NaOH-Lösung entsprechen, stellen sich die Grenzen in ml Titerlösung mit 0,1 n bzw. 0,05 n HCl für k_1 und k_4 z. B. 0,5 ml wie folgt dar:

gef. p 4,1 ml bzw. 7,7 ml (0,05 n HCl) = p korrigiert 3,6 bzw. 7,2 ml;
gef. p von 4,1—7,2 ml bzw. 7,7—14,4 ml (0,05 n HCl) = von voller Korrektur k_1 linear fallend bis 0;

oder bei Verseifungen mit 0,05 n Natronlauge für k_5 = 1,5 ml:

gef. p 8,7 ml = p korrigiert: 7,2 ml;
gef. p von 8,7—14,4 ml = p korrigiert: von voller Korrektur k_5 fallend bis 0.

4. Um nicht ständig den Wert k bei fallender Korrektur interpolieren zu müssen, stellt man diesen zweckmäßig graphisch in Abhängigkeit von den gefundenen p-Werten in ml dar (z. B. Abb. 2); oder man trägt die gef. p-Werte graphisch gegen die korrigierten p-Werte auf (siehe Abb. 3).

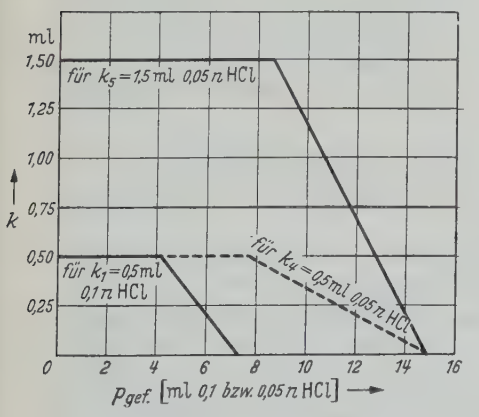


Abb. 2. Korrekturwerte k in Abhängigkeit von den gefundenen p-Werten.

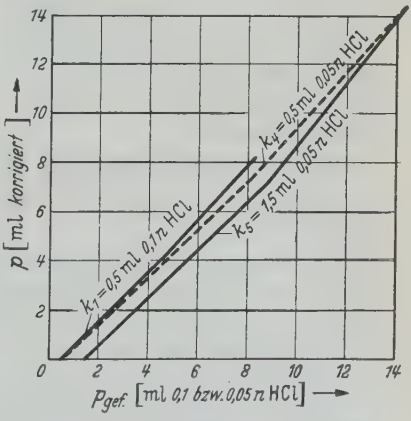


Abb. 3. Korrigierte p-Werte in Abhängigkeit von den gefundenen p-Werten.

5. Als Beleganalysen für die Notwendigkeit der Korrekturen für kleine p-Werte mögen Verseifungen von reinem Methylwirkstoff mit 0,05 n NaOH-Lösung dienen (Tab. 1).

Tabelle 1.

Methylwirkstoff (M 263) angew. mg	gefunden in ml 0,05 n HCl: für den Säureanteil	für P	für $k_s = 1{,}5$ P korr.	gefunden in mg: Wirkstoff aus dem Säureanteil	aus P korr.
100	7,65	9	9—1,43 = 7,57	100,5	99,5
150	11,4	12,15	12,15—0,68 = 11,47	150	150,3
200	15,1	15,3	15,3	199	200,8

6. Fehlergrenzen der potentiometrischen E 605-Analyse. Da der untere Äquivalenzpunkt von p_H 4,5 nur sehr kleinen Schwankungen unterliegt, bedürfen die *i*-, *s*- und *S*-Werte keiner Korrektur, sondern sind lediglich dem maßanalytischen Fehler von etwa 1% maximal, bezogen auf Wirkstoff, unterworfen, so daß bei den gegebenen Einwaagen ein relativer Fehler bei reinem Wirkstoff von 1%, bei 50%igem Präparat von 0,5%, bei 20%igem Staub von 0,2% usf. maximal entsteht.

Bei den *p*- bzw. *P*-Werten liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger, da sich zu den gewöhnlichen maßanalytischen Fehlern die Fehler der Glaselektrode im stark alkalischen Bereich von p_H 10 addieren. Während die Reproduzierbarkeit der p_H-Werte durch die Glaselektrode im sauren Bereich sehr gut ist, ist diese im alkalischen Bereich nicht mit der gleichen Sicherheit gewährleistet. Außerdem können bei zu langem und zu intensivem Rühren der stark alkalischen Lösungen Fehler durch Einrühren von Kohlensäure entstehen. Der sicherste Weg, um einwandfreie Werte zu erhalten, ist neben der ständigen Überwachung des Potentiometers bzw. der Glaselektrode durch Pufferlösungen (am besten mit der Standardacetat-Pufferlösung von p_H 4,64 und einer Lösung von p_H 10 bis p_H 10,2 z. B. Glykokoll und NaOH) die Kontrolle auf Konstanz der *k*-Werte.

Bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften liegen jedoch die maximalen Fehler der *p*-Werte höchstens um den Faktor 1,5 höher als die der *S*-Werte.

Die Unterschiede zwischen den reinen Wirkstoffwerten aus dem Säureanteil W_S und aus dem p-Nitrophenolanteil W_p sind meist kleiner als 1%, höchstens jedoch 1,5%. Stärkere Differenzen, welche gelegentlich auftreten, erlauben dann interessante Rückschlüsse über die chemischen Vorgänge bzw. über die Nebenprodukte im Wirkstoffpräparat zu ziehen. Auf diese Weise war es möglich, manche Probleme einer Klärung zuzuführen.

ζ) Beleganalysen.

Aus dem großen Zahlenmaterial an E 605-Analysen, das für diese Veröffentlichung zur Verfügung steht, seien einige Beispiele im Vergleich

Tabelle 2.

Nr.	Präparat	Einwaage in g f. P u. S f. p u $i+s$	P in ml S 0,1 n Tit. Lösung	$p-k$ $i+s$ in ml, 0,1 Tit. Lösung	T S %	K_p K_S %	W_p W_S %
1	Dimethyl- 5,31% N			0,9—0,5			
	Wirkst. rein 12,2% Ges.*S*.	1,029	39,6	= 0,4	101,2	0,52	100,7
	Mol 263 12,15% Absp.*S*.	2,0	39,6	0,4	101,2	0,52	100,7
2	Wiederholung			0,8—0,5			
	von 1	1,027	39,0	= 0,3	100	0,4	99,6
		2,0	39,6	0,3	101,2	0,4	100,8
5	E 605 rein 4,83% N			2,4—0,5			
	Mol 291 11,13%	1,219	42,6	= 1,9	102	2,77	99,2
	Ges.*S*.	2,0	41,7	0,3	99,5	0,44	99,1
	10,97% Absp.*S*						
7	Wiederholung			2,3—0,5			
	von 5	1,048	36,6	= 1,8	101,7	2,6	99,1
		2,0	35,7	0,2	99,2	0,3	98,9
8	p-Nitrophenol	direkte Titr. 0,139 ind. Titr.	10 10,2		0,139 0,1416		
11	0,0′-Diäthyl-thiophosphorsr.-chlorid Mol 188,6	0,1855	19,6		99,6		
12	isomerer Äthyl- 10,3% Ges.*S*	1,0	36,5	35,0	106	102	4
	wirkst. mit 7% 0,17%	1,0	32,2	30,0	93,6	87,3	6,3
	p-Nitrophenol Absp.-*S*						
	(ber. Mol 291) 5,1% N			1,8—0,5			
13	Flüssigpräparat	2,564	36.6	= 1,3	40,3	0,92	39,4
	Mischung	4	36,6	0	40,3	0	40,3
	von 7 g von Nr. 5 und 3 g von Nr. 1 auf 25 g verd. Mol 282,6						
14	20%iger Staub			1,0—0,5			
	aus Nr. 1 und	5,0	36,9	= 0,5	19,4[2]	0,13	19,3
	Stellmittel	10,0	37,5	0,5	19,7	0,13	19,6
	(analyt. eingew.) 19,4%ig aus N[2]						
15	2%iger Staub			3—0,5			
	(anal. eingewog.)	10,0	7,45	= 2,5	1,96[1]	0,22	1,74
	gemischt aus	30,0	7	0,8	1,84	0,07	1,77
	Nr. 1 und Stell-mittel nach 7 Monat. analys. (heiß mit Diox. extrahiert) 1,96%ig aus N						

[1] Die Menge des Gesamt-p-Nitrophenols läßt in diesem Falle noch die ehemalige Einstellung auf 2% aktive Substanz erkennen. [2] Verlust i. d. Reibschale ≈ 0,6% N.

zu den Stickstoffwerten, den Gesamt- und abspaltbaren* Schwefelwerten angeführt.

Literatur.

[1] Averell, P. R., und M. V. Norris: Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). — [2] Bowen, C. V., und F. J. Edwards: Analytic. Chemistry **22**, 706 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). — [3] Ketelaar, J. A. A., and J. E. Hellingman: Analytic. Chemistry **23**, 646 (1951).

Dr. M. Schönamsgruber, Leverkusen-Wiesdorf, Dönhoffstraße 69/II.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Flammenphotometrie. F. H. Elliot[1] berichtet über die *Bestimmung der Charakteristika eines Flammenphotometers und über Einflüsse störender Substanzen.* Hierzu beschreibt er sehr eingehend seine Versuche, durch Variation der Zusammensetzung des Gas-Luft-Gemisches und des Gasdrucks zu einer stetig brennenden Flamme zu kommen. Es zeigt sich, daß die Eigentümlichkeiten der Geräte, insbesondere des Zerstäubers eine so große Rolle spielen, daß sich die Ergebnisse verschiedener Autoren kaum von einer Apparatur auf die andere übertragen lassen. Die Beeinflussung der Analysen durch störende Substanzen dagegen liefert bei allen Flammenphotometern übereinstimmende Ergebnisse. So wirken sich Ammoniak, Phosphorsäure und Salzsäure bei der *Bestimmung von Kalium in Blut und Urin* über einen größeren Bereich aus als bei der *Natriumbestimmung.* In jedem Fall erweist sich die Verdünnung der Analysenmaterialien auf $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ als sehr günstig. Der Fehler kann im Blutserum dabei von 25% auf 2,5% gedrückt werden.

Zwei Geräte zur Flammenphotometrie beschreiben L. Brealey und R. E. Ross[2]. Das erste ist relativ einfach zu bauen. Es besteht aus dem Zerstäuber und Brenner, mit der entsprechend stabilisierten Gaszufuhr und 2 Sekundärelektronenvervielfachern mit Verstärker. Die Wellenlängen des Natrium- und des Kaliumleuchtens werden durch Filter ausgesondert und dieses so den beiden Sekundärelektronenvervielfachern zugeführt, daß am Ausgang des Verstärkers unmittelbar das Intensitäts- und damit das Mengenverhältnis bestimmt werden kann. In besonderen Fällen wird als Dispersionsmittel auch ein einfacher Monochromator verwendet. Überlagerungs- bzw. Wechselwirkungseffekte der Analysenbestandteile werden tabellarisch dargestellt.

Wesentlich vielseitiger anwendbar, aber dem inneren Aufbau nach doch ähnlich, ist das zweite Instrument der Verfasser. Es ist durch Verwendung anderer Sekundär-

---

* Der an dem Phosphor doppelt gebundene Schwefel im Wirkstoff läßt sich als Sulfat-Schwefel bestimmen, nicht dagegen der Schwefel im isomeren Wirkstoff (nach zur Zeit noch unveröffentlichten Untersuchungen von Herrn Dr. Kuppe, Organ. analyt. Labor der Farbenfabriken Bayer).

[1] Canad. J. Technol. **29**, 111 (1951).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 334 (1951).

elektronenvervielfacher über einen weiteren Wellenbereich anwendbar und der Verstärker ist mit mehreren Empfindlichkeitsstufen ausgerüstet. Auch mit diesem Gerät werden eine Reihe von Beeinflussungseffekten beobachtet, die die Verwendung einer heißeren Lichtquelle nahelegen.

Das in der vorstehend referierten Arbeit an erster Stelle beschriebene Flammenphotometer verwendet L. Brealey[1] zur *Bestimmung von Kalium in Düngemitteln.* Nach Auslaugen der Substanzen mit Salzsäure und anschließendem starkem Verdünnen zur Vermeidung von Störungen durch anwesendes Phosphat, Sulfat, Calcium, Magnesium, Ammonium und Natrium wird die Intensität der Kaliumemission bestimmt. Zur Anregung dient eine Acetylen-Luftflamme. Die Analysenergebnisse von 3 Typen von Düngemitteln zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

Ähnlich den vorstehenden Arbeiten behandelt auch E. Ryssing[2] *die flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in einem Gerät mit 2 Selenzellen und Lithium als Bezugselement.* Die vom Verfasser gebaute Apparatur besteht aus einem Zerstäuber, einem Brenner, zwei gleichen Spiegel-Linsensystemen, Farbfiltern, 2 gegeneinandergeschalteten Selenzellen und einem Spiegelgalvanometer. Kalium und Natriumlicht wirken über Filter auf die eine, Lithiumlicht auf die andere Selenzelle, so daß der Galvanometerausschlag ein Maß für das Intensitätsverhältnis der Analysenlinien zu der Leitlinie des Lithiums darstellt. Über eine Eichung lassen sich hieraus die Konzentrationen ermitteln. Auch in dieser Arbeit wird wieder die gegenseitige Beeinflussung der Analysenelemente, die Bedeutung der Viskosität der Flüssigkeiten und die Wichtigkeit konstanten Gasdrucks behandelt. *Serum* und *Urin* werden bis zu 1 : 200 verdünnt.

Auch E. C. Proehl und W. P. Nelson[3] wenden *das Flammenphotometer bei der Bestimmung von Natrium und Kalium in biologischen Flüssigkeiten* an. Nach Beschreibung des Beckman DU Spektrophotometers behandeln sie ihre Technik der Probenvorbereitung. Blutserum und Urin werden im Verhältnis 1 : 100 verdünnt und im übrigen die üblichen Vorsichtsmaßregeln beachtet. Zur Eichung des Instruments werden aus Stammlösungen von NaCl und KCl durch entsprechende Verdünnung Standardlösungen hergestellt. Auf eine Beeinflussung der Natriumbestimmung durch Kalium wird besonders hingewiesen. Ebenso können sich Schwankungen der Gaszusammensetzung und des Gasdrucks störend auswirken.

Die Flammenphotometertechnik bei der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Erdölen behandeln A. L. Conrad und W. C. Johnson[4]. Bei den Versuchen werden Schmieröle mit unbekannten Beimengungen sowie reine Öle in einem Gemisch von gleichen Teilen von Benzin und Isopropylalkohol gelöst. Die Lösungen werden dann in dem Flammenphotometer zerstäubt und die zugehörige Emission bestimmt. Die Eichung der Apparatur erfolgt mit Standardflüssigkeiten, bei denen Metall-Napthenate in reinen Ölen gelöst wurden. Die Verfasser gehen dann auf die verschiedenen Fehlerquellen ein. Hier muß besonders die Viskositätsänderung der Substanzen bei hohen Konzentrationen der Beimengung berücksichtigt werden. Ein Einfluß der verwendeten Anionen wird merkwürdigerweise nicht beobachtet, dagegen wirken die verschiedenen Kationen, die gleichzeitig in dem Analysenmaterial vorhanden sind, deutlich aufeinander ein. Dieser Effekt wächst linear mit steigender Konzentration.

---

[1] Analyst (Lond.) **76**, 340 (1951).
[2] Scand. J. clin. a. laborat. invest. **3**, 17 (1951).
[3] Amer. J. Clin. Path. **20**, 806 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1530 (1950).

J. Vuorinen und O. Mäkitie[1] bearbeiten *die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium aus Bodenextrakt* unter Verwendung eines Beckman DU Spektralphotometers. Sie weisen besonders auf die Störungsmöglichkeiten der Anregung in der Flamme durch die verschiedenen Bestandteile der Analysenflüssigkeit hin. In zahlreichen Tabellen werden die Störungen durch die verschiedenen Substanzen und die Unterschiede zwischen chemischer und photometrischer Analyse dargestellt. Die Fehlerquellen werden schließlich dadurch einigermaßen umgangen, daß zur Eichung des Verfahrens Flüssigkeiten verwendet werden, deren Zusammensetzung im großen ganzen der der Bodenauszüge angepaßt wird. J. van Calker.

Über die Bestimmung von Calcium in Brucit- und Magnesit mit Hilfe des Beckmanschen Flammenphotometers wird von R. E. Mosher, E. J. Bird und A. J. Boyle[2] sehr eingehend Mitteilung gemacht. Nach sorgfältiger Diskussion über die Ausschaltung aller möglichen apparativen Fehlerquellen wird über den Einfluß verschiedener Begleitelemente auf die Genauigkeit der Calciumbestimmung berichtet. Es ergibt sich hierbei aus Versuchen, die mit Standardlösungen von Calciumsalzen unter Zusatz wechselnder Mengen an Aluminium-, Eisen- und Magnesiumsalz angestellt wurden, daß Titan, Mangan und Chrom in 5—10facher Konzentration der Menge, in der sie gewöhnlich im Magnesit und Brucit auftreten, die Emissionsintensität des Calciums nicht beeinflussen. Dagegen bewirken Aluminium, Eisen und Magnesium einzeln eine Depression der Emissionsintensität des Calciums. Jedoch ist die des Eisens, verglichen mit der des Aluminiums und Magnesiums, gering und sie kann daher vernachlässigt werden. Versuche zur Verminderung der Depression des Aluminiums durch Zusatz von Malon-, Wein- oder Citronensäure, Gelatine, Dextrin, 1-Propanol, Ammoniumacetat, -phosphat, -nitrat, NaCl und $MgCl_2$ ergaben, daß $MgCl_2$ die Depressionsneigung des Aluminiums am weitesten abschwächt. Es ist daher, wie die Analysenergebnisse von Magnesitproben zeigen, die Calciumbestimmung mit Hilfe des Flammenphotometers in den genannten Mineralien mit Vorteil durchzuführen. Der Analysenfehler beträgt nur etwa 1—2% des nach der Methanol-Methode ermittelten Calciumgehalts.

F. Meyer-Wildhagen.

Polarographie. Arbeiten von russischen Autoren über die *in der Polarographie auftretenden Strommaxima* faßt G. S. Smith[3] zusammen. Die Maxima sind, nicht auf eine radiale, sondern auf eine tangentiale Bewegung der Oberfläche des Quecksilbertropfens zurückzuführen. Diese Bewegung wird entweder durch die ungleichmäßige Polarisation des Tropfens oder durch die vom Fließen des Quecksilbers aus der Capillare in den Tropfen herrührende Wirbelbewegung verursacht. Den beiden Ursachen entsprechend sind Maxima erster und zweiter Art zu unterscheiden.

Ist der Quecksilbertropfen ungleichmäßig polarisiert, dann führen die Potentialunterschiede auf der Tropfenoberfläche zu Unterschieden in der Oberflächenspannung. Durch den Ausgleich in der Oberflächenspannung entsteht Tangentialbewegung der Oberfläche. Maxima erster Art erscheinen nur in der Nachbarschaft gewisser angewendeter Potentiale. Das Maximum ist positiv, wenn es bei Potentialen auftritt, die positiver sind, und negativ, wenn es bei Potentialen auftritt, die negativer sind als das Potential des Elektrocapillaritätsmaximums. Wird durch höhere Konzentration des indifferenten Elektrolyten der Ohmsche Widerstand und damit das mögliche Potentialgefälle gesenkt, dann vermindert sich die inhomogene Polarisation und mit ihr das Strommaximum.

[1] Suomen Kemistil., Ser. B. **24**, 7 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 715 (1950).
[3] Chem. a. Ind. **1949**, 619.

Maxima zweiter Art treten besonders ausgeprägt bei ungeladener Tropfenoberfläche, also bei dem Potential des Elektrocapillaritätsmaximums, bei dem Maxima erster Art nicht entstehen können, und zwar unabhängig von der Konzentration des indifferenten Elektrolyten auf. Die Potentialgrenzen, innerhalb welcher ein Maximum zweiter Art erscheinen kann, werden mit sinkender Konzentration des indifferenten Elektrolyten immer enger. Die durch die Wirbelbewegung nach aufwärts getriebene Quecksilberoberfläche reißt aus der umgebenden Flüssigkeitshülle Ionen mit, die den oberen Teil des Quecksilbertropfens aufladen und dort seine Oberflächenspannung verringern. Die Oberflächenteile minderer Spannung bewegen sich nun gegen die höherer Spannung, wodurch eine der Wirbelbewegung entgegengesetzte Abwärtsbewegung entsteht, die so stark werden kann, daß die Gesamtbewegung der Quecksilberoberfläche zum Stillstand kommt. Bei hoher Konzentration des indifferenten Elektrolyten werden die am oberen Teil des Tropfens angesammelten Ionen rasch wieder zerstreut, so daß die aufwärts gerichtete Wirbelbewegung nicht gebremst wird.

An der ungeladenen Quecksilberoberfläche, also bei dem Potential des Elektrocapillaritätsmaximums, werden neutrale organische Moleküle leicht adsorbiert. Desorption erfolgt zu beiden Seiten dieses Potentials. Die adsorbierten Stoffe verzögern die Bewegung der Quecksilberoberfläche und unterdrücken dadurch das Strommaximum. Stoffe, die wie Butylalkohol nur in der Nähe des Maximums adsorbiert werden, verursachen sattelförmige polarographische Kurven. Zuviel Butylalkohol kann sogar das Strommaximum erhöhen, wie sich theoretisch voraussehen läßt. An eine normale Stromstufe kann sich unter Umständen ein Strommaximum (eine falsche Welle) anschließen. Dies ist dann der Fall, wenn eine Spannung erreicht wird, bei der Desorption des zugesetzten oberflächenaktiven organischen Stoffes eintritt. Solche falsche Wellen sind auch die von Orlemann und Kolthoff[1] beschriebenen „Wasserwellen", die durch geringfügige, von Filtrierpapier oder von Gummiverbindungen herrührende Verunreinigungen verursacht werden können. Die Maxima zweiter Art werden allgemein durch solche Stoffe unterdrückt, die bei allen Potentialen der polarographischen Kurve gut adsorbiert werden. Zu diesen Stoffen gehört Gelatine, Agar-Agar, Tylose u. a. Gelegentlich kommt es zu Störungen oder es zeigen sich Anomalien. Es können z. B. normale Stromstufen durch Gelatine unterdrückt werden. Man arbeitet dann ohne Gelatine unter Verwendung einer rasch tropfenden Capillare (1 Tropfen in 1—1,5 sec) und mißt den Maximalstrom statt des Diffusionsstromes. So geben $3 \cdot 10^{-4}$ m Quecksilber(II)-chlorid in 3 n KCl und 10^{-3} m Lösungen von Kupfer-, Blei-, Cadmium-, Zink- und Mangansalzen in 2 n KCl befriedigende Maxima der zweiten Art. R. Lang.

Die automatische Bestimmung von durch Hg-Tropfelektroden strömenden Hg-Mengen nach J. J. Lingane[2] hat W. Furness[3] verbessert. Das sehr einfache Verfahren, nach welchem das Absinken eines Hg-Meniscus über ein bekanntes Volumen mittels zweier eingeschmolzener Wolframkontakte zur Betätigung einer Stoppuhr verwendet wird, hängt sehr entscheidend davon ab, daß diese Kontakte sehr sauber und als feine Spitzen zentral im Hg-Rohr angeordnet sind. Die Zuspitzung und Reinigung der Kontakte erfolgt zuverlässig durch Elektrolyse in 10%iger Natronlauge, wodurch auch eine Passivierung durch Säuren aufgehoben werden kann. Zweckmäßig werden die Kontakte und das Quecksilber durch Silicagel vor Zutritt feuchter Luft geschützt. Bei einer inneren Rohrweite von

[1] J. Amer. Chem. Soc. **64**, 833 (1942).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 329 (1944).
[3] Analyst. (Lond.) **76**, 178 (1951).

3,5 mm und einem Abstand der Kontaktspitzen von 7 mm konnte eine Durchströmungszeit von 21 min auf 2—3 sec genau bestimmt werden.

Über neue Erkenntnisse in der *Polarographie mit dem Oszillographen* hat P. Delahay[1] berichtet. Zwei Meßprinzipien werden zur quantitativen Analyse verwendet: In der Methodik von Randles[2], Airey[3] und Weidmann[4] wird eine einzige Stromstärke-Spannungskurve je Tropfen aufgenommen („Single-sweep-Methode"). Nach Delahays „Multi-sweep Methode"[5] werden deren viele aufgenommen, und es wird nur die höchste Welle ausgewertet. Man umgeht auf diese Weise die Schwierigkeit, daß das Oszillogramm zeitlich äußerst präzise auf den Tropfenfall an der Quecksilbertropfelektrode abgestimmt sein muß.

Quantitativ läßt sich für die Höhe einer oszillographischen Welle nach Randles[6] und nach Ševčik[7] angeben, daß $I = 2{,}344\ n^{3/2}\ m^{2/3}\ t^{2/3}\ D^{1/2}\ C\ V^{1/2}$ (n = an der Elektrodenreaktion beteiligte Zahl der Elektronen, m = mg Hg je Sekunde, t = Zeit, in der die Welle wiedergegeben wird, D = Diffusionskoeffizient in $cm^2 \cdot sec^{-1}$, C = Konzentration in mMol je Liter, V = Spannungsänderung in Volt je Sekunde). Die Wellenhöhe ist demnach proportional der Konzentration des reduzierbaren Stoffes, aber auch der Quadratwurzel der Spannungsänderung je Sekunde, ein Umstand, der bisher selten beachtet wurde.

Eine quantitative Analyse ist mit Hilfe dieser Gleichung nur unter großem Vorbehalt möglich. Sie gilt nur für reversible Prozesse und ideale Verhältnisse. Zufolge der äußerst schnellen Spannungsänderung an der Tropfelektrode fließt ein relativ großer Kapazitätsstrom, der quantitativ berechnet werden kann und bei der praktischen Anwendung zur Analyse berücksichtigt werden muß. Der Kapazitätsstrom ist der Spannungsänderung linear proportional und vom Potential der Tropfelektrode abhängig. Praktisch wird daher selbst bei reversiblen Vorgängen die Höhe zu klein gemessen. Bei irreversiblen Prozessen ist dies noch stärker der Fall. Außerdem kann die Wellenhöhe unter Umständen auf die Hälfte erniedrigt werden durch den Widerstand des Meßkreises. Auch hierüber liegt eine quantitative Beziehung vor. Eine weitere Fehlerquelle, die sich speziell bei der „Multi-sweep-Methode" auswirken kann, ist darin zu beachten, daß selbst bei reversiblen Reaktionen die reduzierte Substanz während der nur kurzen Ruhepause bis zum erneuten Spannungsanstieg nicht immer wieder völlig oxydiert wird und demzufolge in der Umgebung des Tropfens eine zunehmend zu kleine Konzentration angezeigt werden kann, die Wellenhöhe also zu klein beobachtet wird. Tatsächlich steigt die Wellenhöhe mit Verlängerung der Ruhepause zwischen 2 Spannungsanstiegen. Die Unvollständigkeit des Anodenprozesses hat außerdem zur Folge, daß die Wellenhöhe nicht mehr $t^{2/3}$ proportional ist. Mit gesteigerter Potentialänderungsgeschwindigkeit kann der Exponent von t im ungünstigsten Fall (kurz vor dem Abreißen des Tropfens) den Wert 0,5 noch unterschreiten.

Noch ein weiterer Faktor kann Abweichungen von der Randles-Ševčik-Gleichung verursachen: Die Wellenhöhe nimmt mit steigender Überspannung des Kathodenvorganges ab, wie bei Jodatbestimmungen in Abhängigkeit vom p_H gezeigt werden kann. Darüber hinaus können insbesondere bei der „Multi-sweep-

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 129 (1951).
[2] Randles, J. E. B.: Analyst **72**, 301 (1947); Trans. Far. Soc. **44**, 332 (1948).
[3] Airey, L.: Analyst **72**, 304 (1947).
[4] Weidmann, S.: Diss. Univ. Bern **1947**.
[5] Delahay, P.: J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1279 (1949); **54**, 402 (1950).
[6] Randles, J. E. B.: Trans. Far. Soc. **44**, 327 (1948).
[7] Ševčik, A.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **13**, 349 (1948).

Methode" Schwankungen in der Tropfenfolge erhebliche Fehler verursachen, abgesehen davon, daß ganz allgemein die elektrischen Einrichtungen wie Verstärker, Spannungsgeber usw. nicht immer fehlerfrei arbeiten.

Über die Anwendung der Polarographie zur *Prüfung der Reinheit von Feinchemikalien* hat G. H. Osborn[1] zusammenfassend berichtet. Die Zusammenstellung ist auf den Spurennachweis und auf Analysen beschränkt, die sich polarographisch mit ausreichender Genauigkeit, besonderer Einfachheit und Schnelligkeit durchführen lassen, oder für die andere Verfahren nicht existieren.

Als besonders günstige Beispiele werden u. a. angeführt:

Zn in Ferrosulfat, in Cd- und Cu-Salzen, in Th-Salzen und organischen Verbindungen; *Ni* in Co-Salzen; *Pb* in Ferrosulfat, in Ni-, Zn- und Cd-Salzen, in Sn, Al und Fe; *Cu* in Ferrosalzen, Ni- und Pb-Salzen; *Cd* in Zn-Salzen; *Nitrat* in Nitrit, *Jodat* in Jodid und *Bromat* in Bromid.

Als Beispiele aus der organischen Chemie werden besonders hervorgehoben:

Aldehydbestimmung in Alkoholen, *Furfuraldehyd* in Formaldehyd, *Nitrobenzol* in Anilin, *γ-Hexachlorcyclohexan* im Gemisch seiner Isomeren, *Maleinsäure* in Fumarsäure, *Aldehyde* und *Peroxyde* in Äther, *Wasserstoffperoxydgehalte* unter 0,15%, *Thiomersalat*, *Benzanthron* in Anthrachinon.

Auch lassen sich *Peroxyde in Dioxan* sehr einfach polarographisch bestimmen, wenn Dioxan mit dem gleichen Volumen 1 m LiOH-Lösung vermischt, mit Stickstoff belüftet und von — 0,5 bis 2 Volt polarographiert wird.

Ausführlich wird über die polarographische Bestimmung von *Phenylquecksilberacetat in Gelatine* berichtet:

Es wird im Chloroform-Dampfbad polarographiert (58 ± 0,2°). Von einer Lösung von 0,15 g Phenylquecksilberacetat in 6 g Glycerin, zu der 2,25 g Triäthanolamin zugefügt und die mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt ist, werden zur Erstellung von Eichkurven steigende Mengen mit 0,5 ml 0,01%iger Methylrotlösung, 0,4 g Gelatine und 2 Krystallen Natriumsulfit versetzt, auf 10 ml aufgefüllt, auf Temperatur gebracht und polarographiert. Der Diffusionsstrom bei — 1,05 V bezogen auf die Galvanometer-Null-Linie ist der Konzentration proportional. Der Analysenfehler beträgt ± 5,0%.

Die schnelle *polarographische Bestimmung von Cu, Cd und Zn in Silberlegierungen*, speziell in *Hartloten*, hat E. G. Ford[2] beschrieben. Eine Probe von etwa 0,1 g wird mit 10 ml 8 m Salpetersäure und 5 ml 3 m Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser gelöst und auf ein Volumen von 250 ml gebracht. Hiervon werden 25 ml mit je 20 ml 5 m Ammoniumchlorid- und 5 m Ammoniumhydroxyd-Lösung versetzt und nach Zugabe von 5 ml 0,2%iger Gelatinelösung und 1 g Natriumsulfit auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird bei höchster Empfindlichkeitsstufe des Polarographen und mit einer Capillare, durch die 1,93 mg Hg je Sekunde fließen, bei 25° von — 0,1—1,6 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode) polarographiert. Zwei Reduktionsstufen bei — 0,24 bzw. — 0,50 V entsprechen Cu(II)- bzw. Cu(I)-Komplexsalz, bei — 0,81 V liegt die Cd- und bei — 1,10 V die Zn-Stufe. Ni macht sich durch eine Stufe bei — 1,10 V kenntlich. Diese wird zweckmäßig bei geringerem Leitsalzgehalt (0,2 m) ausgewertet. Bei Cu-, Cd- oder Zn-Gehalten von über 20% wird die Genauigkeit gravimetrischer oder titrimetrischer Verfahren hierbei nicht erreicht. Bei geringeren Konzentrationen können Analysen in knapp ½ Std zuverlässig auf 0,5—1% genau ausgeführt werden.

[1] Analyst (Lond.) **75**, 671 (1950).

[2] Canad. J. Technol. **29**, 61 (1951).

Die *polarographische Bestimmung von Cu, Pb, Cd, Zn und Mn* als Spurenelemente *in Gesteinen* beschreibt St. Miholić[1]. Speziell bei Schwermetallen läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises erheblich steigern, wenn polarographisch und nicht spektrographisch analysiert wird und eine chemische Voranalyse in Kauf genommen wird.

Es wird folgendes Verfahren beschrieben: 50 g fein gepulvertes Gestein werden mit 200 g Flußsäure. deren Metallgehalt in einer Blindprobe ermittelt ist, abgedampft, der Rückstand wird mehrfach mit konz. Salpetersäure abgedampft und in heißem Wasser aufgenommen (Lösung A). Der unlösliche Rückstand wird in der Sodaschmelze aufgeschlossen, die Schwermetallcarbonate werden am Filter mit Salpetersäure gelöst und der Lösung A zugefügt. Die gesamte Lösung wird heiß 1 Std mit H_2S behandelt, man läßt 24 Std absitzen und filtriert. Die Sulfide werden mit H_2S-haltigem Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff gewaschen, durch warme 10%ige Na_2S-Lösung vom Zinn befreit und in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird abermals eingedampft, der Rückstand zur Zerstörung organischer Beimengungen auf 350° erhitzt, dann mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von etwas Brom und Salpetersäure zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird zur polarographischen Analyse mit 10 ml 0,3 m Seignettesalzlösung aufgenommen. Das Polarogramm wird mit Eichkurven verglichen.

Aus dem Filtrat der Sulfide wird nach Oxydation mit Brom und Abfiltrieren des Schwefels Fe, Al und Ti durch basische Carbonatfällung abgeschieden und im Filtrat Zn und Mn mit Ammoniumsulfid gefällt. Mit dieser in Salzsäure gelösten Fällung werden die Abtrennung und Fällung wiederholt, der Zn-Mn-Niederschlag wird schließlich endgültig in Salzsäure gelöst, eingedampft, auf 350° erhitzt und mit Brom und Salpetersäure oxydiert. Das Filtrat wird nach Versetzen mit der gleichen Menge gesättigter Kaliumchloridlösung polarographiert. — In einem serbischen Granit wurden nach dieser Methode 0,00049% Cu, 0,00020% Pb und 0,00028% Cd bestimmt. K. Cruse.

Die *polarographische Bestimmung von Silber in Salzschmelzen* beschreibt J. S. Ljalikov[2]. Als Lösungsmittel für Silbersalze wurden Schmelzen von Kaliumnitrat, Kaliumhydrogensulfat und Mischungen von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid (bis 10% KCl) bei Temperaturen zwischen 360 und 520° C untersucht. Die deutlichsten polarographischen Stufen für Silber wurden in der KNO_3-Schmelze erhalten. Die Stufenhöhe ist in weiten Grenzen der Konzentration proportional. Das Reduktionspotential ist in den verschiedenen Schmelzen verschieden hoch. Auch von der Temperatur ist es stark abhängig. Die Potentiale wurde in einem aus Mikrokathode und Makroanode aus Platin bestehenden System gemessen. Bei Zugabe von Kaliumhydroxyd zur Schmelze geht eine äquivalente Menge Silber-Ion in einen unlöslichen Zustand über. Darauf konnte eine voltametrische Titration begründet werden, wobei eine Lösung von Kaliumhydroxyd in Kaliumnitratschmelze als Maßflüssigkeit diente. Bei konstanter Spannung an den Elektroden trat im Äquivalenzpunkt ein scharf ausgeprägtes Minimum des Stromdurchgangs auf. Auch potentiometrisch konnte die Titration verfolgt werden. Die Potentialmessungen wurden auf eine Glaselektrode bezogen, die aus einer mit $AgNO_3$-haltiger Kaliumnitratschmelze gefüllten Glaskugel mit einer versilberten Platinspirale zur Stromableitung bestand. Die polarographische Silberbestimmung wurde durch gleichzeitig in der Schmelze anwesendes Kupfernitrat nicht

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 393 (1951).
[2] Ž. anal. Chim. **5**, 323 (1950) [Russisch].

gestört, da dieses unter den herrschenden Bedingungen offenbar schnell in unlösliches Kupferoxyd übergeht. Dagegen wurden in Anwesenheit von Zink oder Cadmium keine brauchbaren polarographischen Stufen erhalten, trotzdem diese Metalle nicht unlöslich ausgeschieden werden und ihre Reduktionspotentiale um beinahe 0,2 V von dem des Silbersverschieden sind.

Die polarographische Bestimmung von Zink neben großen Mengen von Eisen und Kupfer führen A. C. Bogorad und S. N. Aleksandrov[1] in saurer ammoniumchloridhaltiger Lösung nach Reduktion mit Aluminium aus. Hierbei wird anwesendes Kupfer als Metall abgeschieden und Eisen(III)-Ion zu Eisen(II)-Ion reduziert. Es wurden Lösungen mit einem Gehalt von 6.10^{-2} bis 2.10^{-3} Mol/Liter Eisen, 1.10^{-2} bis 8.10^{-4} Mol/Liter Aluminium und 4.10^{-5} Mol/Liter Zink polarographiert. Die Konzentration des zweiwertigen Eisens hat keinen Einfluß auf die Höhe der polarographischen Stufe des Zinks. Dagegen ändert sich diese mit der Konzentration an Aluminium und in geringerem Maß mit dem p_H-Wert der Lösung. Zur Auswertung ist es daher nötig, nach Aufnahme der Kurve der unbekannten Lösung eine bekannte Menge Zink zuzusetzen und eine zweite Kurve aufzunehmen. Ausführung der Bestimmung: 0,2—0,3 g der zu untersuchenden Substanz werden in verdünnter Salzsäure (2,5 ml Salzsäure 1,19 auf 80 ml Wasser) gelöst und die Lösung bei 50—80° C mit Aluminiumdraht reduziert. Die Vollständigkeit der Reduktion wird durch die Rhodanidreaktion geprüft. Die Lösung wird hierauf nach Zusatz von Dimethylgelb als Indicator mit Ammoniumhydroxydlösung bis zum Farbumschlag nach Orange versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Vor der polarographischen Bestimmung leitet man 20 min lang Wasserstoff durch die Lösung. Der Prozentgehalt der Probe an Zink (a) wird nach folgender Formel berechnet:

$$a = \frac{H_x \cdot cR}{q(H_a - 0{,}9\, H_x)},$$

wobei H_x die Höhe der Welle der untersuchten Lösung, c die Konzentration der Standardlösung von Zinkchlorid in Gramm/10 ml, R die Verdünnung (Anzahl der Milliliter, in denen q Gramm der zu analysierenden Probe gelöst sind), q die Einwaage der Probe in Gramm, H_a die Höhe der Welle der untersuchten Lösung nach Zugabe von 1 ml Standardlösung auf 9 ml der Lösung bedeuten.

W. Antoni.

Die *polarographische Bestimmung von Cadmium in Al-Legierungen* nach W. Stross[2] besitzt gegenüber chemischen Verfahren den Vorteil, daß sie schnell und relativ einfach ist. Da Cu, Fe(III), Pb, Sn(II) und Ni stören, wird eine Elektrolyse in salpetersaurer Lösung vorgeschaltet, durch die Cu, Pb, Ag, Bi, Nb, Co, Cr, Mn, Sn, Ti und Zr abgetrennt werden, wobei Cd aber in Lösung bleibt. Fe(III) wird in saurer Lösung ($p_H = 3$) mit Hydroxylamin reduziert.

Im einzelnen wird folgendes Verfahren empfohlen: 2 g Legierung werden mit 4 ml 9,3 m Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt und nach Beendigung der heftigen Reaktion mit weiteren 16 ml Natronlauge versetzt. Dann wird vorsichtig eingeengt. Die Lösung wird auf ein Volumen von 50 ml gebracht und unter starkem Rühren langsam mit 60 ml Salpetersäure (1 : 1) versetzt. Nach Abkühlen und Zugabe von 10 ml 50%iger Ammoniumsulfatlösung wird an üblichen Pt-Netzelektroden 1 Std mit 5 Amp. elektrolysiert. Die Lösung wird sodann auf 200 ml aufgefüllt. 20 ml hiervon werden mit 0,1 ml 8 m Hydroxylaminlösung versetzt. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen Thymolblaulösung wird tropfenweise mit 20%iger

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 101 (1951) [Russisch].

[2] Metallurgia, Manchr. **43**, 145 (1951).

Sodalösung bis zum Umschlag nach gelb titriert, so daß Fällungen sich stets wieder lösen, die Lösung wird 5—10 min in siedendes Wasser gestellt, abgekühlt, mit 1 ml 0,25%iger Gelatinelösung versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Nach Durchlüften der Lösung mit Wasserstoff oder Stickstoff wird bei — 0,4 V beginnend mit einer Silberdrahtanode nach LINGANE[1] polarographiert. Cd-Gehalte von 0,1 bis zu 5% können so neben Zn, Cu und Mg-Gehalten bis zu 10% einwandfrei bestimmt werden.

Zweiwertiges Germanium kann nach D. COZZI und S. VIVARELLI[2] polarographisch zuverlässig an seiner anodischen Oxydationsstufe in saurer Lösung bestimmt werden. Vierwertiges Germanium muß zuvor mit Natriumhypophosphit reduziert werden. Da Chlor-Ionen die Oxydationsstufe unterdrücken können. wird möglichst in schwefel- oder überchlorsaurer Lösung polarographiert oder aber es werden die Chlor-Ionen mit $CdSO_4$-Lösung als Grundlösung komplex gebunden.

Von vierwertigem Germanium ausgehend gestaltet sich die Analyse wie folgt: Die Lösung wird mit Salzsäure bis zu einer Konzentration 5 n HCl angesäuert. 1,25 ml dieser Lösung werden unter Wasserstoff mit 0,1 g Natriumhypophosphit reduziert (5 min zum Sieden erhitzt). Unter strengem Abschluß von Luft durch Wasserstoff wird sodann mit Wasserstoff belüftete Grundlösung zugefügt, die 1,1 m an $CdSO_4$ und 1,15 n an HCl ist, bis zu einem Volumen von 15 ml. Diese Lösung wird — am besten durch Wasserstoff — in das Polarographiergefäß übergedrückt.

Das Halbstufenpotential der anodischen Stufe liegt bei — 0,13 V und gestattet die Bestimmung kleinster Mengen (bis zu 10^{-6} Mol je Liter), wenn in Kompensationsschaltung gemessen wird. Cu, Sb und Bi stören. Sind nur Cu und Sb anwesend, so gelingt die Analyse, sofern die Intensität des Sb-Reststromes von der des Anodenstromes abgezogen wird, wobei die Galvanometer-Null-Linie als Bezugslinie gilt. In Grundlösungen höherer Säurekonzentration (4—6 molar) wird die Reduktion kleiner Bi-Mengen unterdrückt.

Die polarographische Bestimmung von Zinn neben Blei läßt sich nach I.M.KOLTHOFF und R. A. JOHNSON[3] erheblich verbessern, wenn berücksichtigt wird, daß geringe Mengen Tetraphenylarsoniumchlorid (in etwa $^1/_4$ der Zinnmenge) die Reduktion vierwertigen Zinns an der Quecksilbertropfelektrode katalysieren und das Reduktionspotential zu positiveren Werten verschieben, so daß Blei bis zur Konzentration 0,01 m die Analyse nicht stört.

Es entsteht ein Polarogramm mit zwei ausgeprägten Stufen, deren erste bei einem Tetraphenylarsoniumgehalt von $3 \cdot 10^{-4}$ m in 1 bis $4 \cdot 10^{-3}$ m Stanni-Lösung, die 4,7 n an Salzsäure ist und 20% Äthylalkohol enthält. einen vom Bleigehalt unabhängigen und dem Zinngehalt linear proportionalen Diffusionsstrom besitzt (gemessen bei — 0.45 V). Die Alkoholzugabe erfolgt, um eine Fällung von Triphenylarsoniumhexachlorostannat zu verhindern. Der Diffusionsstrom ist vom Alkoholgehalt abhängig, so daß dieser genau eingehalten werden muß, wenn die erste (katalytische) Stufe zur quantitativen Analyse benutzt wird. Das Halbwellenpotential der zweiten Stufe wird durch die angewandte Triphenylarsoniumkonzentration nicht beeinflußt.

Sauerstoff muß durch Belüften entfernt werden. Substanzen, die mit Triphenylarsoniumchlorid Fällungen bilden, stören die Analyse, wenn sie in höheren Konzentrationen zugegen sind. Zu diesen gehören Perchlorate, Wolframate, Molybdate, Jodide, Bromide, Fluoride, Rhodanide, Bi-, Pt-, Zn-, Cd-, Tl- und Mercuri-Ionen.

---

[1] LINGANE, J. J.: Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **16**, 329 (1944).
[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 594 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 574 (1951).

Die *polarographische Bestimmung geringer Mengen Platin* in organischem Material hat F. L. English[1] beschrieben. Vierwertiges Platin liefert in neutraler Lösung eine gute und reproduzierbare Reduktionsstufe. Das Polarogramm steigt vom Nullpotential beginnend bis zu einem Grenzstrom bei — 0,6 V[2], dem sich eine zweite, nicht auswertbare Stufe bei — 1,2 V anschließt. Die Höhe der ersten Stufe ist der Konzentration linear proportional.

Polarographiert wurde bei 25 ± 0,05°, bei einem Hg-Strom von 1,384 mg je sec und 4,58 sec je Tropfen (gemessen bei 0 bis —0,6 V in der Analysenlösung), so daß $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1{,}6\ mg^{2/3}\ sec^{-1/2}$.

Da an abgestandenen Lösungen unerklärbare Fehlbeträge auftraten, wurde für die Analyse frischer oder verbrauchter Kohle-Platin-Katalysatoren folgende Vorschrift eingehalten:

Eine Probe (entsprechend 2—3,5 mg Pt) wird mit 25 ml Wasser, 25 ml konz. Salzsäure und 5 ml 20%iger Titan(III)-chloridlösung in konz. Salzsäure 10 min lang mäßig gekocht, dann filtriert und mit 25 ml Wasser gewaschen. Der Rückstand wird auf 650° erhitzt bis sämtliche organische Substanz verbrannt ist. Dann wird in mindestens je 1 ml Salpetersäure und Salzsäure 10 min auf dem Wasserbad erwärmt, mit 10 ml Wasser wieder aufgenommen, filtriert und mit höchstens 25 ml Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Natronlauge und Methylrot als Indicator neutralisiert. Dann werden 2 ml konz. Pufferlösung nach McIlvaine[3] und 0,5 ml frische 1%ige Gelatinelösung zugegeben, es wird auf 50 ml aufgefüllt und polarographiert.

Da die Stufe mit steigender Spannung abfällt, wird auf den Punkt — 0,3 V extrapoliert. Ein Gehalt von 0,1% Pt ließ sich auf 1% genau bestimmen.

Ein Verfahren zur *polarographischen Bestimmung von Dimethylamin* hat F. L. English[4] angegeben. Wie Pech[5] bereits gezeigt hat, liegen die Reduktionspotentiale der Alkylamine so nahe beieinander, daß eine direkte Bestimmung durch Polarographie nicht möglich ist. Nach English läßt sich aber Dimethylamin indirekt als Nitrosamin auch neben Ammoniak und neben nicht allzu großen Mengen Mono- und Trimethylamin zuverlässig bestimmen. Durch die Behandlung mit salpetriger Säure werden Ammoniak und der größte Teil von Monomethylamin zerstört. Es muß folgende Vorschrift eingehalten werden:

Zu einer Probe von 0,05—0,13 g Dimethylamin in 5 ml werden im Eisbad 3,0 g $NaNO_2$ und 5 ml Eisessig gegeben, es wird zum Lösen 10 min auf 25° gebracht und wieder im Eisbad unter Rühren mit etwa 17 ml Sulfaminsäurelösung (15 g in 100 ml) versetzt, so daß überschüssige salpetrige Säure zerstört wird, wovon man sich mit KJ-Stärke-Papier überzeugt. (Ein Überschuß Sulfaminsäure stört nicht.) Mit 30%iger Natronlauge wird sodann genau (Phenolphthalein) neutralisiert. 0,1 ml Natronlauge werden als Überschuß zugefügt. Nachdem diese Lösung auf 60° erwärmt ist, wird 1 g $Na_2S_2O_4$ zugegeben und gelöst. Nach Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 50 ml Wasser, 1 ml Eisessig und 1 ml Stärkelösung versetzt und mit 0,2 n Jodlösung titriert, so daß freies Hydrosulfit zerstört wird. Nach Zugabe von 2,5 ml konz. Salzsäure und 1 ml 1%iger Gelatinelösung wird auf 100 ml aufgefüllt. Bei p_H 0,8 wird mit

---

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1501 (1950).

[2] Gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode.

[3] MacIlvaine: J. Biol. Chem. **49**, 183 (1921).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 344 (1951).

[5] Pech, J.: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **6**, 126 (1934); vgl. diese Z. **107**, 131 (1936).

— 0,3 V beginnend polarographiert. Die bei — 0,94 V auftretende Reduktionsstufe ist der Konzentration linear proportional. Als Capillardaten sind angegeben: 1,366 mg Hg je Sekunde, 4,33 sec je Tropfen zwischen — 0,6 und — 1,2 V, so daß $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}57\ mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$. K. Cruse.

Bei Versuchen zur *polarographischen Bestimmung der Konzentration organischer Säuren* verschiedener Konstitution beobachteten I. A. Korschunov, Z. B. Kuznecova und M. K. Schtschennikova[1] in neutralen Elektrolyten bei Potentialen von etwa — 1,6 bis — 1,8 V deutliche Wellen. Es wurde eine Reihe von gesättigten aliphatischen ein- und zweibasischen Säuren, aromatischen Säuren, Aminosäuren und einigen Sulfamidverbindungen mit saurem Charakter untersucht. Nur bei ganz schwachen Säuren, deren Dissoziationskonstante unter 10^{-8} liegt, konnte das Auftreten polarographischer Wellen nicht beobachtet werden. Die Wellen hatten die beste Form, wenn Tetramethylammoniumjodid als Elektrolyt verwendet wurde. Die Höhe der Wellen (= Stärke des Diffusionsstromes) ist der Konzentration der vorhandenen Säure proportional. Die Auswertung der Meßergebnisse zeigte, daß der Koeffizient des Diffusionsstromes K_d in einer einfachen Beziehung zur (ersten) Dissoziationskonstanten der Säuren steht:

$$K_d = 5{,}25 - 0{,}725\ pK \qquad (1)$$

pK ist der negative Logarithmus der Dissoziationskonstanten. Der Koeffizient des Diffusionsstromes K_d wurde nach folgender Gleichung definiert:

$$i_d = K_d \cdot c,$$

wobei i_d die Stärke des Diffusionsstromes, gemessen in Mikroampere, und c die Konzentration der Säure vorstellt. Offenbar hängt der stärkere Diffusionsstrom bei stärkeren Säuren hauptsächlich mit der höheren Konzentration an Wasserstoffionen zusammen, die eine viel größere Beweglichkeit als die undissoziierten Moleküle besitzen. Auf Grund der obigen empirisch gefundenen Abhängigkeit kann die Frage nach dem Mechanismus der Reduktion solcher Verbindungen entschieden werden, die außer einer sauren Gruppe noch eine reduzierbare Atomgruppierung im Molekül enthalten. Nur wenn der Diffusionsstrom ein Halbwellenpotential von — 1,6 bis — 1,8 hat und die Gleichung (1) erfüllt wird, und wenn eine Welle in neutraler Lösung auftritt, in stark saurer oder alkalischer Lösung aber nicht, dann ist die Entladung der Wasserstoffionen als Ursache der Depolarisation anzunehmen. Wenn entweder die Dissoziationskonstante pK oder der Koeffizient des Diffusionsstromes K_d bekannt ist, so kann aus Gleichung 1 jeweils die andere, unbekannte Größe berechnet werden. W. Antoni.

Dichloressigsäure und Trichloressigsäure lassen sich einzeln oder im Gemisch nach P. J. Elving und C. S. Tang[2] sehr einfach polarographisch bestimmen, wenn man bei $p_H = 8$ und einem Elektrolytgehalt der Lösung von 0,5 m polarographiert. Trichloressigsäure wird in 2 Stufen bei — 0,84 und — 1,57 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) reduziert. Dichloressigsäure zeigt nur eine Stufe bei — 1,57 V. Die Reduktionspotentiale sind im p_H-Bereich 6,8—10,4 p_H-unabhängig. Der Diffusionsstrom aller Stufen ist der Konzentration streng proportional. Die Diffusionsstromkonstante ist für alle Stufen 4,63—4,64. Als Grundlösung wird eine 1 m Ammoniumchloridlösung verwendet, die mit konz. Ammoniak auf p_H 8,2 eingestellt ist. Der Trichloressigsäuregehalt wird aus der Stufenhöhe bei — 0,84 V bestimmt. Zieht man die zum Trichloressigsäuregehalt gehörige Stufenhöhe bei — 1,57 von der beobachteten ab, so erhält man den Dichloressigsäuregehalt. Wird die Totalsäurekonzentration durch Titration ermittelt, so kann auch noch

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 96 (1951) [Russisch].
[2] Analytic. Chemistry **23**, 341 (1951).

anwesende Monochloressigsäure bestimmt werden, die keine polarographische Reduktionsstufe liefert. Der Monochloressigsäuregehalt darf nicht das 5fache der Dichlor- und nicht das 75fache der Trichloressigsäurekonzentration übersteigen. Essigsäure stört die Analyse nicht. Der Analysenfehler liegt bei $\pm$ 2%.

Die polarographische Bestimmung von Äpfelsäure in Wein haben K. Hennig und R. Burkhardt[1] eingehend untersucht. Chemische Bestimmungsverfahren sind unvergleichlich viel umständlicher. Polarographisch ist Äpfelsäure in reiner Lösung aber ohne weiteres nach Wasserentzug als Fumarsäure bestimmbar[2].

Zur Überführung in Fumarsäure werden 0,1 g Äpfelsäure (bzw. 20 ml Wein) mit 0,5 g Ätznatron eingedampft und 4 Std auf 130—140° erhitzt. Dann wird mit Salzsäure auf 50 oder 100 ml aufgefüllt, so daß die Lösung 0,5 n an Salzsäure ist. Mit dieser Lösung werden Eichkurven in 0,1 n LiCl-Grundlösung aufgestellt. Citronensäure stört durch Aconitsäurebildung, jedoch erst bei einem Gehalt über 7,15 g/l, der normalerweise in Weinen nicht vorliegt. Ein Gehalt von mehr als 10 g/l Zucker macht diese Bestimmung jedoch unmöglich.

In zuckerhaltigen Lösungen wird die Bestimmung der Äpfelsäure wie folgt ausgeführt:

Da übliche Fällungsmittel auch den Äpfelsäuregehalt beeinflussen, wird der Zucker durch Gärung mit Reinzuchthefe beseitigt. 20 ml Wein werden mit 20 ml Wasser verdünnt (bei hohem Alkoholgehalt wird stärker verdünnt) und mit etwas Hefe 2—3 Tage bei 23—25° vergoren. Dann erst wird die angegebene Überführung der Äpfelsäure in Fumarsäure vorgenommen.

Die bei — 0,6 V gemessene Stufenhöhe ist der Fumarsäurekonzentration linear proportional und muß auf Äpfelsäure umgerechnet werden. Zweckmäßig wird nach Ausführung des Analysenpolarogramms Eichlösung zugesetzt und abermals polarographiert, so daß der Fumarsäuregehalt durch Vergleich beider Stufenhöhen ermittelt werden kann. K. Cruse.

Ein polarographisches Verfahren zur Acroleinbestimmung in Glycerin beschreiben A. S. Kirillova und I. A. Korschunov[3]. Die Bestimmung wird vorteilhaft in salzsaurer Lösung bei p_H 1—2 ausgeführt. Bei konstanter Temperatur und einer Glycerinkonzentration von 20—40 Vol% erhält man gut reproduzierbare polarographische Wellen. Die Konzentration der Salzsäure beeinflußt unter diesen Bedingungen die Stärke des Diffusionsstromes nicht merklich, sie verändert nur das Halbwellenpotential. Dagegen wirkt eine höhere Glycerinkonzentration durch Erhöhung der Viscosität und dadurch bedingte Verringerung der Diffusion erniedrigend auf die Stromstärke. In den mitgeteilten Beleganalysen wurden Acroleingehalte bis zu 1,32% mit Fehlern unter 0,06% bestimmt. Zur Analyse wird 1 ml des zu prüfenden Glycerins mit 4 ml 0,1—0,5 n Salzsäure versetzt und in üblicher Weise polarographiert. Die Acroleinkonzentration der Probe wird mit Hilfe einer vorher experimentell mit Standardlösungen von Acrolein in Glycerin gefundenen geradlinigen Eichkurve ermittelt. W. Antoni.

Die polarographische Bestimmung von Mono- und Dinitroxylol wurde von C. H. Hale[4] beschrieben. Sie läßt sich einfach und schnell auf 4—10% genau

[1] Z. Lebensmittelunters. **92**, 245 (1951).

[2] Herasymenko, P., u. Z. Tyvonuk: Coll. Trav. chim. Tchécoslov. **2**, 77 (1930). — Heyrovsky, J., J. Smoler u. J. Stastny: Mitt. tschechosl. Akad. Landwirtsch. **9**, 599 (1933). — Schwaer, L.: Chem. Listy Vědu Průmysl **26**, 485 (1932). — Burkhardt, R.: Diss. Univers. Erlangen 1948.

[3] Ž. anal. Chim. **6**, 257 (1951) [Russisch].

[4] Analytic. Chemistry **23**, 572 (1951).

ausführen, auch wenn Mononitroxylol in großem Überschuß zugegen ist. Das Analysenverfahren ist folgendes:

0,5 g der Probe, die auf Dinitroxylol untersucht werden soll, werden mit 95%igem Äthylalkohol zu 50 ml verdünnt. Je nach Gehalt werden sodann 1—10 ml mit 0,5 ml 50%iger Natriumacetatlösung und 1 ml 10%iger Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung versetzt, mit 10 ml Benzol vermischt und mit 95%igem Äthylalkohol auf 25 ml aufgefüllt, sorgfältig gemischt und dann 10 min mit Stickstoff belüftet, der zuvor in einer Lösung von 20% Benzol in Äthylalkohol gesättigt wurde. Die Lösung wird dann zwischen 0 und 1,5 V bei langsamer Spannungsänderung polarographiert. Es treten zwei Stufen auf, bei etwa 0,5 und 0,9 V, von denen die erste eine Höhe besitzt, die dem Dinitroxylolgehalt linear proportional ist. Die optimale Konzentration an Dinitroxylol liegt bei 0,1—0,3 mg je Milliliter.

Zur Analyse des Mononitroxylols wird keine Tetraäthylammoniumhydroxydlösung zugefügt, sondern 1—10 ml der vorbereiteten Lösung werden mit 1 ml Natriumacetatlösung und 5 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung versetzt und dann mit Benzol und Äthylalkohol auf 25 ml aufgefüllt. Polarographiert man diese Lösung mit schnell wachsender Spannung, so tritt die erste Stufe bei 0,5 V meist nicht in Erscheinung. Die bei 0,9 V gemessene Stufenhöhe ist der Summe an Mono- und Dinitroxylol linear proportional und muß zur Analyse des Mononitroxylolgehalts entsprechend korrigiert werden.

Benzoylperoxyd und Cumolhydroperoxyd werden nach P. A. Giguère und D. Lamontagne[1] an der tropfenden Quecksilberanode reduziert und können daher polarographisch bestimmt werden.

Bei etwa + 0,1 V zeigt Cumolhydroperoxyd in 0,1 n ungepufferter Kaliumnitratlösung eine der Konzentration proportionale Stufe, Benzoylperoxyd bereits bei etwa + 0,3 V. Die Capillardaten waren: $m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}42\ mg^{2/3}\ sec^{-1/2}$, Tropfzeit 5,45 sec in 0,1 n KCl-Lösung bei — 0,1 V, alle Potentiale auf die ges. Kalomelelektrode bezogen. Die Reduktionspotentiale rücken mit steigender Konzentration zu negativeren Werten. Luftsauerstoff verursacht ein schwaches Maximum, das nur wenig stört. Die Sauerstoffreduktionsstufen liegen bei — 0,2 bzw. — 1,0 V und stören nicht. Sie können alle durch Einleiten reinsten Stickstoffs oder durch Zugabe von Methylrot unterdrückt werden. Lösungen bis zu einem Gehalt von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter können polarographisch analysiert werden.

B. Bitter[2] hat den *Aldehyd- und Ketongehalt von ätherischen Ölen* zu ihrer Charakterisierung herangezogen. Da in Öl enthaltene Aldehyde und Ketone (auch Ascaridol) in der Regel zur funktionellen Gruppe konjugierte Doppelbindungen enthalten, lassen sie sich nach bekannten Verfahren polarographisch bestimmen. In dieser Weise wurden eine Reihe von Ölen untersucht.

Benzaldehyd in Oleum Laurocerasi, Ol. Amygdalarum Amarum und in deren wäßrigen Lösungen wurde wie folgt bestimmt: Durch Verdünnen einer konzentriert alkoholischen Öllösung wird eine Lösung von 50 mg% in 10%igem Alkohol hergestellt, mit dem gleichen Volumen 0,2 n Lithiumchloridlösung versetzt, mit Stickstoff belüftet und polarographiert.

Zur Bestimmung von *Anisaldehyd* in Ol. Anisi Stellati, Ol. Anisi und Ol. Foeniculi werden 2 ml 100 mg%iger Lösung des Öls in 96%igem Alkohol mit dem gleichen Volum 0,1 n Ammoniumchloridlösung vermischt und polarographiert.

Fructus Cumini wurde mit Seesand verrieben. 2 g der Mischung wurden etwa mit 40 ml Wasser aufgenommen und durch Wasserdampfdestillation extrahiert.

[1] Canad. J. Chem. **29**, 54 (1951).

[2] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 677 (1950).

Die ersten 40—50 ml Destillat wurden mit dem gleichen Volumen Alkohol und diese Lösung mit dem gleichen Volum 0,1 n Ammoniumchloridlösung versetzt und polarographisch auf *Cuminaldehyd* untersucht. Ol. Cinnamoni wird in konz. Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und zur Polarographie auf *Zimtaldehyd* mit dem gleichen Volum Leitsalzlösung verdünnt (0,2 n LiCl-, 0,2 n LiOH-, 0,2 n LiCl- + NH_4OH- oder 0,1 n NH_4Cl-Lösung).

Cortex und Flores Cinnamomi wurden 10 Std im Soxhlet mit Chloroform extrahiert, der Extrakt wurde abgedampft, in 50 ml Alkohol aufgenommen und entsprechend dem Öl analysiert. — Die *Citral*bestimmung erfolgte in einer Lösung aus gleichen Teilen 100 mg%iger Ol. Verbenae-Lösung in konz. Alkohol und 0,2 n Lithiumchloridlösung. — 50 mg Ol. Carvi in 5 ml Alkohol aufgenommen und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, dann mit dem gleichen Volum 0,2 n LiCl- oder 0,1 n NH_4Cl-Lösung versetzt, können auf *Carvon* polarographiert werden. In 0,2 n LiCl-Lösung liegt das Halbstufenpotential bei — 1,73 V. — Fructus Carvi wurde zuvor 5—6 Std im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. — Eine 100 mg%ige Lösung von Ol. Menthae Pulegii in Alkohol wird zur polarographischen Bestimmung von *Pulegon* mit dem gleichen Volum 0,2 n Li_2SO_4-Lösung ($E^1/_2$ = — 1,79 V), 0,2 n LiCl-Lösung ($E^1/_2$ = — 1,81 V) oder 0,2 n LiOH-Lösung ($E^1/_2$ = — 1,85 V) versetzt. — Die Bestimmung von *Diosphenol* in Ol. Bucco ist in gleicher Weise möglich. In 0,2 n LiCl-Lösung ist $E^1/_2$ = — 1,89 V. Auch 0,1 n NH_4Cl-Lösung kann als Leitsalz verwendet werden. — *Ascaridol* in Ol. Chenopodii, unter den gleichen Bedingungen polarographiert, hat in 0,2 n Li_2SO_4-Lösung über einen p_H-Bereich von 4,8—11,3 $E^1/_2$ = — 0,89 V. (Britton-Robinson-Pufferlösung.)

Es wird stets mit Eichaufnahmen verglichen. Die Reindarstellung einiger Aldehyde und Ketone wird beschrieben.

Eine genaue und rasche Nicotinbestimmungsmethode haben Y. Rusconi, D. Monnier und P. E. Wenger[1] vorgeschlagen. In Abweichung von der durch G. Semerano[2] beschriebenen polarographischen Analyse wird der Umstand ausgenutzt, daß bei festgelegtem Potential bei Zugabe einer konstanten und bekannten Menge Salzsäure an der Quecksilbertropfelektrode ein Stromanstieg beobachtet wird, welcher der Nicotinkonzentration fast linear proportional ist.

Die Analyse gestaltet sich wie folgt: Man löst das Nicotin mit 6,25 ml 2,5 n Kaliumchlorid-Lösung, fügt 3 Tropfen 0,01%iger Alizaringelblösung zu und tropfenweise 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag nach rosa. Dann wird auf 50 ml aufgefüllt. 8 ml dieser Lösung werden im Polarographiergefäß 8 min lang mit Wasserstoff belüftet. Dann wird der Quecksilbertropfelektrode (3,75 sec je Tropfen, 69,5 mg Hg je Minute) das Potential von 1,3 V angelegt und der durch Zugabe von 3 ml 1 n Salzsäurelösung bewirkte Stromanstieg beobachtet. Die Ergebnisse werden mit Eichwerten verglichen. Für die Genauigkeit der Analyse ist das Einhalten eines konstanten Potentials ausschlaggebend. Der Fehler beträgt im Maximum ± 0,5% bis hinab zu einer Konzentration von 0,005 g Nicotin in 50 ml.

K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Saccharin in Gegenwart verschiedener Begleitsubstanzen bearbeiteten N. Ja. Chlopin, N. S. Litvinova und K. P. Privalova[3]. Saccharin wird an der Quecksilbertropfkathode in einem aus 0,05 n Chlorwasserstoffsäure und 0.05 n Natriumchlorid bestehenden Elektrolyten bei einer Spannung von 1 V (gegen Normal-Kalomelelektrode) reduziert, wobei die Höhe der polarographischen Welle der Konzentration des Saccharins proportional

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 222 (1951).
[2] Gazz. chim. ind. appl. **14**, 608 (1932).
[3] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätswes.) **2**, 48 (1951) [Russisch].

ist (Zusatz von Morphin und Austreiben des gelösten Sauerstoffes, wie von J. Pecha gefordert, sind nicht nötig). Die Bestimmung wird nicht gestört durch die 100fache Menge Saccharose, kleine Mengen von Äthylalkohol oder Salicylsäure, auch nicht durch den Farbstoff Amarant (saurer Azofarbstoff, der zum Färben von Getränken verwendet wird). Die Abtrennung des Saccharins aus verschiedenen Nahrungsmitteln (Modellbeispiel: Hefe) wird durch Ausäthern der schwach schwefelsauren wäßrigen Aufschwemmung erreicht. Im Abdampfrückstand des Ätherextrakts kann das Saccharin bestimmt werden. Aus kakaohaltigen Gemischen gelang die Abtrennung auf diesem Wege jedoch nicht. Zu beachten ist noch, daß Dulcin bei dem gleichen Potential reduziert wird, so daß eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Süßstoffen nicht möglich ist.

Bei der polarographischen Untersuchung einiger Sulfonamidpräparate stellten I. A. Korschunow, A. S. Kirillova, M. K. Schtschennikova und L. N. Sazanova[1] fest, daß nur in einigen Fällen eine Reduktion an der Quecksilbertropfkathode eintritt, wogegen andere der untersuchten Verbindungen nicht reduzierbar sind. Die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der Sulfonamidverbindungen wurden zu einer Grundlösung mit Tetramethylammoniumjodid (0,1 n) als Leitsalz zugesetzt. Die Messungen wurden bei 25° C in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Die Halbwellenpotentiale sind etwas konzentrationsabhängig; die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte.

Bezeichnung	Befund	Halbwellenpotent.
I. Sulfanilamid (weißes Streptocid)	bis — 2,3 V nicht reduzierbar	—
II. Albucid (N-Acetylsulfanilamid)	Bestimmung möglich	— 2,18
III. Sulfidin	Best. wegen schlechter Löslichkeit schwierig	— 1,8
IV. Sulfadiazin (Sulfapyrimidin)	Best. wegen schlechter Löslichkeit schwierig	— 1,8
V. Sulfathiazol	Best. möglich; Lösungsmittel: Wasser mit 10% Methanol	— 1,7
VI. Sulfazol	Best. nur bei Konzentr. von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$—$4{,}5 \cdot 10^{-3}$ möglich	
VII. Disulfan	Bestimmung möglich	— 1,8
VIII. (Grund-)Streptocid	bis 2,3 V nicht reduzierbar	
IX. Lösliches Streptocid	bis — 2,3 V nicht reduzierbar	

Bemerkenswert und unerwartet ist unter anderem, daß die Verbindungen VIII und IX mit der Atomgruppierung — N = N — (im Gegensatz zu anderen bekannten Verbindungen) nicht reduzierbar sind, ebenso die Reduktionsbeständigkeit der Gruppierung — NH · CO · CH_3 bei IX im Gegensatz zu II. W. Antoni.

F. Ender und H. Steeg[2] haben die polarographischen Bestimmungen *von Kobalt in Leberpräparaten als Test für den Vitamin B_{12}-Gehalt* derartiger Präparate herangezogen, da sich auch nach der biologischen Testung nach Weygand und Wacker[3] ergeben hat, daß der Gehalt organisch gebundenen Kobalts sich mit dem des Vitamin B_{12}-Gehaltes deckt.

[1] Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **21**, 565 (1951) [Russisch].

[2] Biochem. Z. **321**, 426 (1951).

[3] Weygand, F., A. Wacker und P. Büchmann: Klin. Wschr. **1951** (im Druck).

An die polarographische Bestimmung sind naturgemäß höchste Anforderungen gestellt. Die unter Berücksichtigung der Nicht-Linearität des Doppelschicht-Ladestroms erzielbare Höchstempfindlichkeit der Analyse von 10^{-9} Val/ml reicht für die Testung aus. Nach eingehender Erörterung der Ermittlung dieser Höchstempfindlichkeit und auf Grund angestellter Testversuche wird gezeigt, daß 1—4 μg Co je Milliliter auf $\pm$ 2% genau erfaßt werden.

Es wird nach folgender Methode verfahren: Sämtliche Reagenzien und Gefäße werden mit Dithizon (0,5 mg je 100 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform) durch Ausschütteln von Schwermetallspuren gereinigt bzw. auf Reinheit geprüft. Eine Probe des zu untersuchenden Materials, die nicht unter 1 μg Co enthalten soll, wird mit 1 ml $CoCl_2$-Lösung versetzt, die 1 mg je Liter enthält, und im elektrischen Ofen bei knapp 1000° im Platintiegel (evtl. nach Vortrocknen) verascht (45 min). Der Rückstand wird mit konz. Salzsäure (2 ml) aufgeschlossen, zur Trockne eingedampft und 3mal mit 2 ml Wasser ausgezogen.

Ist nicht die Gesamt-Co-Bestimmung sondern eine getrennte Bestimmung des organisch gebundenen Kobalts erwünscht, so wird das vitaminhaltige Präparat im Einschmelzrohr mit dem gleichen Volumen 10 n Salzsäure einige Stunden bei 100° hydrolysiert und sodann zur Veresterung 2—3 Std mit dem gleichen Volumen n-Octylalkohol geschüttelt. Ein aliquoter Teil der Alkoholschicht wird mit 7 Teilen Leichtpetroleum verdünnt, mit 4 Teilen Methanol und 1 Teil 1 n Salzsäure gewaschen, engeengt, verascht und in Salzsäure aufgenommen.

Der wäßrige Auszug der veraschten Substanz wird in einen Tropftrichter mit 10 ml 5%iger Natriumacetat- und 5 ml 50%iger Natriumthiosulfatlösung gegeben und so oft mit 5 ml Dithizonlösung (10 mg Dithizon in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff) geschüttelt, bis 2 min langes Schütteln die grüne Färbung der Lösung nicht mehr verändert. Die Dithizon-Extrakte werden im Platintiegel zur Trockne eingedampft, zur Zerstörung des Komplexes geglüht und mit 2 ml Salzsäure aufgenommen.

In gleicher Weise werden die Hydrolyserückstände und der Methanol-Salzsäure-Extrakt nach Neutralisation mit Dithizon extrahiert, verascht und zur polarographischen Bestimmung des anorganisch bzw. organisch gebundenen Kobalts mit Salzsäure aufgenommen.

Nach erneutem Abdampfen der Lösung wird mit 1 ml 0,1 n KCl-Lösung unter sorgfältigem Rühren gelöst und vor Aufnahme des Polarogramms im Polarographiergefäß 15 min mit Stickstoff belüftet. Die Aufnahme des Polarogramms erfolgte mit einem Leybold-Polarographen M 1935 mit zugeschaltetem Wellenkompensator und einem empfindlichen Galvanometer, so daß die Apparaturempfindlichkeit $7{,}89 \cdot 10^{-9}$ Amp/mm bei einer Schaltempfindlichkeit 1 : 1 betrug. Die Auswertung der Polarogramme erfolgte nach der „Bisektrix-Methode", d. h. durch Bestimmung der Stufenhöhe mittels der Halbierungslinie des Winkels zwischen den Tangenten im Stufenfuß und am Stufenscheitel. Die Nicht-Linearität des Doppelschicht-Ladestroms, die eine Parallelverschiebung der Grundlinie der Welle verursacht, wird durch Aufnahme der reinen Grundlösung eliminiert.

Vitamin K_3 (2-Methyl-1,4-Naphthochinon) kann in Nahrungsmitteln nach H. Onrust und B. Wöstmann[1] neben Vitamin K_1 polarographisch bestimmt werden[2]. Hierzu ist folgendes zu beachten: Die Analyse muß im Dunkeln ausgeführt

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **69**, 1207 (1950).

[2] Vitamin K_1-Bestimmung vgl. E. B. Hershberg, J. K. Wolfe u. L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3516 (1940).

werden, da der Vitamingehalt sich bei Belichtung verringert. Das fettlösliche Vitamin muß mit Petroläther (Siedepunkt 60—80°) extrahiert werden. Für eine Probe mit 250 μg Vitamin K_3 werden 40 ml Petroläther benutzt. Der Extrakt wird mit Petroläther auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 15 ml 0,08 m Ammoniumchlorid-Ammoniumhydroxyd-Pufferlösung versetzt, die aus 88 ml absolutem Isopropylalkohol, 4 ml 2 m wäßriger Pufferlösung (1 NH_4Cl : 1 NH_4OH) und 8 ml Wasser hergestellt wird. 20 ml des gepufferten Extraktes werden 5 min mit reinem Stickstoff belüftet (0,25 l/min) und polarographiert.

In reinen Vitamin K_3-Lösungen (p_H = 8,9) erscheint ein Maximum bei — 0,44 V (gegen ges. Kalomel-Elektrode), welches durch Zugabe von 0,1 ml einer 0,1%igen Lösung von Methylenblau in 96%igem Äthylalkohol je 25 ml Pufferlösung beseitigt wird. Das Maximum verwandelt sich dann in eine der Konzentration im Bereich von 10—50 μg je ml linear proportionale Stufe.

Bei der Polarographie von Extrakten erübrigt sich die Zugabe von Methylenblau, da stets hinreichend viel capillaraktive Substanz zugegen ist. Letztere erhöht jedoch den Diffusionsstrom bei geringen Vitaminkonzentrationen erheblich. Bei Extrakten ist daher mit Kompensationsschaltung zu polarographieren, wobei eine Überkompensation unbedingt vermieden werden muß (Aufnahme mehrerer Polarogramme).

Die quantitative Bestimmung selbst erfolgt in der Weise, daß neben einem einfachen Polarogramm ein zweites nach Zugabe einer bekannten Vitamin-Menge aufgenommen und der Vitamingehalt aus der Differenz der Stufenhöhen ermittelt wird. Der Fehler betrug bei einem Gehalt von 80 μg pro Gramm Substanz 2,6 μg. Polarographie und Colorimetrie zeigen gut übereinstimmende Werte.

Die polarographische indirekte *Bestimmung von Kalium im Blutserum* mittels Dipikrylamin (Hexanitrodiphenylamin) ist nach D. Monnier, Z. Besso und P. E. Wenger[1] besonders zuverlässig, da sie weder durch Ca noch durch Mg oder Na gestört wird und eine vorherige Abtrennung sich somit erübrigt. Bei Gegenwart von Kalium fällt mit 10^{-2} m Dipikrylamin-Lösung eine schwerlösliche Kaliumverbindung (Löslichkeit $5 \cdot 10^{-4}$ m bei 0°, $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m bei 20°). Dipikrylamin-Überschuß kann bequem polarographiert werden. Das der Konzentration proportionale und gut ausgeprägte Halbstufenpotential liegt bei — 0,45 V.

Im einzelnen wird folgende Vorschrift gegeben: 1—2 ml Serum werden im Pt-Schälchen eingedampft und 1 Std bei 550° kalziniert. Notfalls wird mit 30%igem Perhydrol nachbehandelt bis keine Gase mehr entweichen, vorsichtig eingedampft und 10—15 min nachkalziniert, bis kein Kohlenstoff mehr vorhanden ist. Man nimmt dann mit 5 ml Reagens auf (hergestellt aus 0,4392 g Dipikrylamin und 0,53 g wasserfreier Soda zu 100 ml gelöst und von zugesetzter Dipikrylamin-Kalium-Verbindung als Bodenkörper abfiltriert). Man erhitzt vorsichtig zum Sieden, läßt 12 Std absitzen und filtriert. Zu 2,5 ml des Filtrats werden 5 ml Pufferlösung zugesetzt (4,75 ml 0,2 m Boratlösung und 0,25 ml 0,1 m HCl-Lösung, p_H = 9) und auf 25 ml aufgefüllt. 10—15 ml hiervon werden mit Stickstoff belüftet und polarographiert (4—5 Tropfen Hg je Sekunde). Die Analyse wird mit Eichpolarogrammen verglichen, die mit Kaliumsulfatlösungen bei analoger Behandlung hergestellt werden. Der Fehler beträgt 2—3%, bei Analysen von nur 0,2 ml Serum 3—5%. K. Cruse.

Papierchromatographie. Einleitend seien einige Darstellungen vorwiegend *einführenden* Charakters über Technik und Anwendungsmöglichkeiten genannt. A. H. Gordon[2] beschreibt auf knappstem Raum, dabei instruktiv und verständlich,

[1] Helvet. chim. Acta **34**, 433 (1951).
[2] Angew. Chem. **61**, 367 (1949).

die physikalischen und technisch-apparativen Grundlagen der ein- und zweidimensionalen Papierchromatographie und die Prinzipien der qualitativen und quantitativen Auswertung, insbesondere im Hinblick auf die Analyse von Eiweißhydrolysaten. Die hierbei wichtige Frage der Entsalzung solcher Hydrolysate durch Elektrodialyse findet Erwähnung. F. TURBA[2a] behandelt die papierchromatographische Technik im Rahmen eines Gesamtüberblickes über Chromatographie, wobei ebenfalls von den Gesichtspunkten der Proteinchemie ausgegangen wird. — Über eine ähnliche Gesamtdarstellung von A. ROUDIER[3] wurde bereits in dieser Zeitschrift berichtet. — *Fortschrittsberichte* sind u. a. von T. I. WILLIAMS[4] („neuere Entwicklungen und künftige Möglichkeiten"), H. H. STRAIN[5] („chromatographische Trennungen" und „chromatographische Systeme"), DORIS L. CLEGG[6] sowie von R. H. MÜLLER und DORIS L. CLEGG[6a] („Geräte und Verfahren", besonders automatische Registrierung) zu verzeichnen.

Allgemeine Methodik. *Über eine beachtenswerte, erheblich modifizierte Technik* berichtet L. RUTTER[7]. Dieser Verfasser bedient sich nicht der üblichen vertikal hängenden Papierstreifen, sondern horizontal liegender Rundfilter, bei denen die zu analysierende Lösung in deren Mittelpunkt aufgegeben wird. Das Nachwaschen erfolgt gleichfalls vom Mittelpunkt aus, so daß sich an Stelle der sonst gewohnten Flecken oder Banden konzentrische Zonen bilden. Die Leistungsfähigkeit dieses Prinzips wird von seinem Autor als günstig beurteilt; besonders vorteilhaft erscheinen die hohe Geschwindigkeit und die Schärfe der Trennung sowie die durch die Apparateform gegebene Raumersparnis.

Ausführung: Ein 11 cm-Rundfilter wird vom Rande zur Mitte hin mit 2 parallelen, 2 mm voneinander entfernten Einschnitten versehen; die hierdurch entstehende „Zunge" wird rechtwinklig nach unten abgebogen (Abb. 1) und auf etwa 1,5 cm Länge abgeschnitten. Wird das Filter horizontal über eine geeignete Petrischale *C*

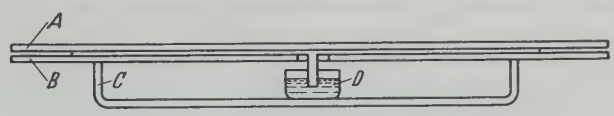


Abb. 1. Seitenriß der RUTTER-Apparatur: *A* obere Deckplatte, *B* untere durchlochte Platte, *C* Petrischale, *D* Behälter für Entwicklerflüssigkeit.

gelegt, endet die Zunge in einem Mikroschälchen oder Tiegelchen *D*, das sich seinerseits in der Petrischale befindet und zur Aufnahme der Entwicklungsflüssigkeit vorgesehen ist. Zunächst wird die Lösung im Mittelpunkt des Filters, also genau an der Abknickstelle der Zunge, aufgebracht und eintrocknen gelassen, darauf das Schälchen *D* mit dem Waschmittel beschickt, das Filter auf den Rand der Petrischale, besser noch auf eine zentral durchlochte Deckplatte *B* gelegt und mit einer Beschwerungsplatte *A* (an deren Stelle auch dem umgekehrten Deckel einer

[2a] Z. Vitamin usw. Forsch. (Wien) **2**, 49 (1948).
[3] Chim. anal. **32**, 220, 247, 277 (1949); vgl. auch diese Z. **132**, 399 (1951).
[4] Analytica chim. Acta **2**, 635 (1948); durch Chem. Zbl. **120**, II, 1007 (1949).
[5] Analytic. Chemistry (a) **21**, 75 (1949); vgl. auch diese Z. **132**, 399 (1951); (b) **23**, 25 (1951).
[6] Analytic. Chemistry **22**, 48 (1950).
[6a] Analytic. Chemistry **23**, 396 (1951).
[7] Analyst London **75**, 37 (1950).

Petrischale) bedeckt. Die Waschflüssigkeit wandert dann in Form einer Kreiszone nach außen (Abb. 2). Ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann durch Änderung des Abstandes zwischen Oberfläche des Waschmittelvorrates in *D* und Filterblatt, zum Teil auch durch die Breite der Zunge, variiert werden. Als zweckmäßig erwies sich für diese Technik WHATMAN-Papier Nr. 3 (in Sonderfällen auch Nr. 1 und 5). Gefärbte Komponenten ergeben scharfe Trennungen, bei farblosen Chromatogrammen genügt — unter Umständen schon während des Vorgangs — Ausschneiden eines schmalen Testsektors, der mit farbbildenden Reagenzien behandelt, oder

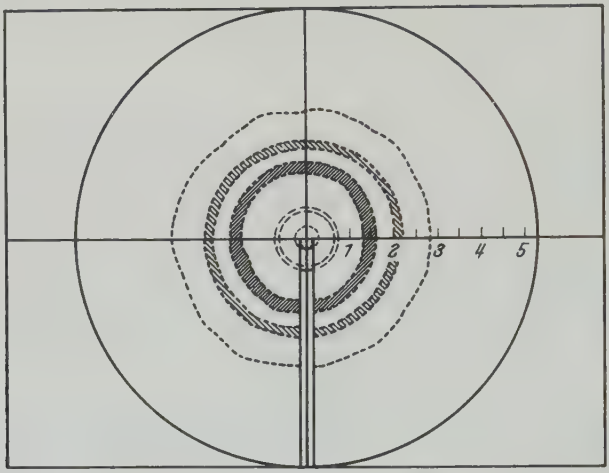


Abb. 2. Grundriß der RUTTER-Apparatur mit einem Chromatogramm im Entwicklungsstadium.

dessen Zonen auf andere Weise sichtbar gemacht werden können. Zu letzterem Punkte gibt der Verfasser eine Reihe beachtlicher, einfacher, zum Teil kaum bekannter Hinweise, die sich sinngemäß auch auf andere Techniken der Papierchromatographie übertragen lassen dürften.

So wird zur Erkennung farbloser Zonen z. B. empfohlen, das Filterblatt vorsichtig zu verkohlen. Da die Anwesenheit von Adsorbaten die Verkohlungstemperatur beeinflußt, treten manche Chromatogramme beim allmählichen Erhitzen, bisweilen besonders schön unter UV-Bestrahlung, in Erscheinung. Ein anderes Prinzip ist das des Übersprühens mit einem (Universal-) Indicator. Dieses Verfahren zeigt die Zonentrennung naturgemäß nur dann an, wenn das Adsorbat einen merklich anderen p_H-Wert besitzt als das Papier. Oder aber, man übersprüht zunächst mit Indicator und setzt das wieder getrocknete Papier sauren oder alkalischen Dämpfen aus. Hier kann eine Kenntlichmachung von Zonen dadurch eintreten, daß die Adsorbate häufig die Adsorptionsfähigkeit des Papiers verändern. Varianten dieses Gedankens bestehen darin, die chromatographischen Filter (bzw. „Testsektoren") *vor* Einwirkung des Indicators zunächst sauer, *dann* alkalisch oder umgekehrt zu behandeln, oder aber sie mit Stärkelösung zu besprühen und Joddämpfen auszusetzen, oder endlich eine *nachträgliche* Differenzierung des durch Jodstärke gebläuten Filters durch Einwirkung von SO_2-Dämpfen herbeizuführen. Zonen von hydrophoben Adsorbaten lassen sich zum Teil schon durch Besprühen mit Wasser (besser noch Glycerin) erkennen, weil im durchscheinenden Licht die Adsorbatzonen dunkler erscheinen.

Die Arbeit von RUTTER enthält des weiteren technische Einzelheiten uber einen einfachen Kunstgriff, ein nach obigem Verfahren in Ringform erhaltenes Adsorbat zu halbquantitativen oder präparativen Zwecken zu eluieren und das Eluat ohne wesentliche Verluste abzunehmen. Bezüglich dieser Einzelheiten und einer Reihe von Anwendungsbeispielen (Pflanzenextrakte; Schnellanalyse von Ascorbinsäure; Farbstoffe; Metalltrennungen Cu-Fe und Co-Ni) darf auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Über einige Varianten und Verbesserungen der RUTTER-*Technik*, insbesondere die automatische Ausmessung der Chromatogramme mittels Reflektometers, berichten neuerdings R. H. MÜLLER und DORIS L. CLEGG[7a]. Es liefert z. B. das

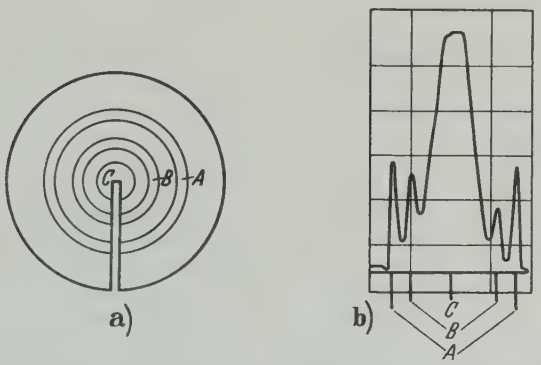


Abb. 3. RUTTER-Technik mit reflektometrischer Registrierung: *a)* Chromatogramm mit 3 Farbzonen *A*, *B* und *C*; *b)* Reflektometerkurve.

Chromatogramm einer Mischung von 3 Farbstoffen mit den getrennten Ringzonen *A*, *B* und *C* (Abb. 3a) die in Abb. 3b wiedergegebene Auswertungskurve.

Eine andere Variante der Verteilungschromatographie wird von H. LONGENECKER[8] empfohlen. Hauptprinzip ist hier die Verwendung extrem schmaler, dabei aber normal langer Filterstreifen (3 bis 6×340 mm) für auf- und absteigende Technik, an deren Stelle mit gutem Erfolg sogar Fäden bzw. Schnüre aus mercerisierter Baumwolle, Glaswolle, Asbest oder sonst einem geeigneten Material treten können. Die Wirkungsweise solcher „Fadenchromatographie" wird vom Verfasser mit der einer normalen chromatographischen Säule mit Silicagel- oder Stärkefüllung in Parallele gesetzt. Die vorgeschlagene Technik soll besonders für die Erfassung von Mikromengen (Größenordnung: mm^3 Lösung) geeignet sein; sie bietet außerdem, z. B. bei Gebrauch von Glasgespinstschnüren, neben einer größeren mechanischen Festigkeit den Vorteil, auch solche Reagenzien heranziehen zu können, die Papier zerstören würden. Die ebenso empfohlenen schmalen Filterstreifen wurden mit Rücksicht auf ihre Handlichkeit und durch sie bedingte Raumersparnis in dieser (schmalen) Dimensionierung gewählt; sie zeigen gleichfalls gute Trenneffekte. In beschränktem Umfang ist mit ihnen sogar eine Art „zweidimensionaler" Chromatographie möglich, indem nach scharfer und genügend distanzierter Trennung einzelner Zonen voneinander die Streifen etwa 25 mm hinter dem voraneilenden Flecken zerschnitten werden und alsdann das vordere Teilstück nach dem

[7a] Analytic. Chemistry **23**, 396 (1951).
[8] Analytic. Chemistry **21**, 1402 (1949).

Trocknen für sich allein mit einem zweiten Lösungsmittel „rechromatographiert" wird. Bezüglich der konstruktiven Gestaltung der Gesamtapparatur, die in 2 Bautypen beschrieben ist[9], sei auf die bebilderte Originalarbeit verwiesen. Beachtenswert erscheint der in einer dieser Konstruktionen verwirklichte Vorschlag, die Sättigung des Dampfraumes der chromatographischen Kammer mit Lösungsmittel nicht, wie sonst üblich, durch freiwilliges Verdunstenlassen aus Schalen oder dergleichen, sondern mit Hilfe eines dem Mantelrohr angesetzten, elektrisch heizbaren Lösungsmittel-Vorratsgefäßes und eines die Flüssigkeit *zur Kammer hin* durchperlenden inerten Gases zu erzeugen. — Von Anwendungsbeispielen wird die Bestimmung und Identifizierung von *Sulfonamiden*, und zwar von Sulfadiazin, Sulfamerazin und Sulfathiazol (im Plasma von Kücken) ausführlich beschrieben; die Zonen werden durch Behandeln der, wie üblich, getrockneten Streifen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd sichtbar gemacht (Gelb-, Orangefärbung).

J. K. Miettinen und A. I. Virtanen[10] beschreiben für absteigende (ein- oder zweidimensionale) Chromatographie die folgende Neuerung: Das untere Ende der Filterpapierstreifen steht mit einem Stapel dicken, saugfähigen Materials (Watte, Baumwollgewebe oder ähnlichem) in Berührung, dessen Menge für die Aufnahme größerer Quanten der Entwicklungsflüssigkeit zu bemessen ist. Hierdurch braucht die Entwicklung des Chromatogramms beim Vorrücken der Waschzone an den unteren Rand des chromatographischen Streifens nicht abgebrochen zu werden, sondern kann fortgesetzt werden, bis auch die schnellste Komponente ihrerseits den unteren Rand erreicht hat. Zugleich mit dieser, die maximale Aufspaltung der Zonen ermöglichenden Verbesserung schlagen die Verfasser auch ungewöhnlich große Filterbogen, und zwar des Formates 60×60 cm (Whatman Nr. 1) vor, deren Entwicklung in geeigneten Kammern entsprechend lange (z. B. mit tert. Amylalkohol 2—3 Wochen, mit Butanol oder Benzylalkohol 5—6 Tage) fortzusetzen ist. Whatman-Papier der Sorte Nr. 4 setzt die Entwicklungszeit auf die Hälfte herab, jedoch fallen die damit erhaltenen Flecken bisweilen weniger scharf aus. Für zweidimensionale Entwicklung bei der beschriebenen Technik werden die Kombinationen Collidin/Phenol (7 Tage; 20 Std), Butanol/Phenol (5 Tage; 40 Std) und Phenol/Butanol (40 Std; 5 Tage) empfohlen. 18—25 verschiedene Aminosäuren konnten mit dem geeigneten Lösungsmittel in *einem* Arbeitsgang *völlig* voneinander getrennt werden.

Roberta M. Ma und Th. D. Fontaine[11] schlagen für ein- wie für zweidimensionale Papierchromatographie einen sehr einfachen Apparat vor. Er besteht aus einem mit Gummistopfen verschließbaren 1-l-Standcylinder[12], in den ein Papierhalter aus rostfreiem Stahldraht gestellt wird. Der Halter besteht 1. aus einer unteren Drahtschnecke mit peripher-vertikalem Endstück, 2. einer parallel dazu und vertikal verschiebbaren oberen Drahtschnecke und 3. einem zweiten Vertikaldraht, der zentral durch beide Schnecken geführt und in der unteren mit etwa 25 mm freiem Ende festgeklemmt ist. Die Verschiebbarkeit der oberen Schnecke wird durch kleine Schleifen an ihren beiden Enden erzielt. Die Schnecken messen zweckmäßig 60 mm im äußeren Durchmesser, die 2 Vertikaldrähte in der Länge 340 bzw. 400 mm; die Drahtstärke ist zu etwa 2 mm zu wählen. Das Chromatographenpapier, das denk der verschiebbaren oberen Schnecke in unterschiedlichen

[9] Beide in ihren Grundzügen der gewohnten Form entsprechend: Mehrfachaufhängung für bis zu 20 Streifen in einem Glasmantelrohr, an dessen Stelle auch einfach ein 1-l-Meßzylinder treten kann.

[10] Acta chem. scand. (København.) **3**, 459 (1949).

[11] Science (Lancaster, Pa.) **110**, 232 (1949).

[12] Der meist vorhandene Ausguß ist durch Umwickeln mit Cellophanstreifen zu dichten.

Formaten angewendet werden kann, läßt sich durch gelinde drehende Bewegung leicht zwischen die Drahtwindungen klemmen, wobei man es so einrichtet, daß das Papierblatt etwa 10 mm unter der unteren und 25 mm über der oberen Schnecke herausragt. Der Zylinder wird mit etwas Lösungsmittel beschickt, in das das Papier bei eingeführtem Gestell gerade eintaucht. Die weitere Arbeitsweise ist die übliche und bedarf keiner besonderen Erläuterung.

Eine in der Registrierung automatische Papierchromatographie, speziell zur Trennung von Farbstoffen, erzielen R. H. Müller und Doris L. Clegg[13] auf folgende originelle Weise: Das Filterblatt wird mittels eines heißen Stempels entlang der aus der Abb. 4 ersichtlichen Umrandung mit Paraffin imprägniert. Dies geschieht zweckmäßig auf einer stärkeren Filterunterlage und mit aufgelegtem Paraffinblatt. Da nach Erfahrungen der Verfasser die käuflichen Wachspapiere sich meist als wenig geeignet erweisen, ist ein Blatt selbstgetränkten feinen Gewebes (das vor Gebrauch natürlich wieder erkaltet und völlig erstarrt sein muß) durchweg vorzuziehen. Man bringt bei *a* 1 Tröpfchen der Probelösung auf, in das Feld *b* mittels einer leicht aufliegenden Capillarspitze das Lösungsmittel, das dann durch den engen vertikalen „Kanal" nach oben wandert, die Probe auswäscht und, beim Vorliegen von Farbstoff*mischungen*, die Trennung bewirkt. Oberhalb *a*, und zwar in einem dem Einzelfall angepaßten Abstand hiervon (jedoch natürlich immer innerhalb des engen Vertikalkanals) wird das Filter mit einem monochromatischen Lichtstrahl durchsetzt (Punkt *c*), der, in bekannter Weise mit einer Photomultiplier-Schaltung in Verbindung stehend, Beginn und Ende des Durchgangs der einzelnen Farbstoffzonen registriert. Die Verfasser berichten über gute Ergebnisse, so bei den Trennungen Anilinorange-Malachitgrün, Kongorot-Malachitgrün und Eosin-Methylenblau, in Mengen von jeweils 1 μg, wobei die erforderliche, mit der Art der Farbstoffe etwas wechselnde Zeitdauer oft nur Bruchteile einer Minute beträgt.

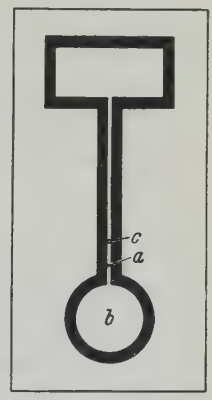


Abb. 4.
Konturiertes Filterblatt nach Müller und Clegg.

Neben der soeben skizzierten Möglichkeit, den chromatographischen Vorgang *während seines Ablaufs* registrierend zu verfolgen, behandeln R. H. Müller und Doris L. Clegg[13a] in einer zweiten Arbeit auch die *Ausmessung fertiger Chromatogramme*, und zwar vollautomatisch mittels eines Reflexions-Densitometers auf photoelektrischer Grundlage, dessen Aufbau und Funktionsprinzip kurz skizziert sind. Das auszumessende Chromatogramm wird auf einer in Millimeter geteilten, gleichmäßig langsam rotierenden Aluminiumtrommel befestigt, mit dieser fortbewegt und dabei durch einen auf den Trommelmantel fokussierten Lichtstrahl abgetastet, dessen Reflexstrahlung durch eine Photozelle aufgenommen und, elektronisch verstärkt, der eigentlichen Registriereinrichtung zugeführt wird. Das Registrierblatt ist mit der Filtertrommel synchron, und zwar im genauen Verhältnis 1:1, gekuppelt, so daß dem Ablauf eines Zentimeters des Filterstreifens eine Verschiebung auch des Registrierblattes um 1 cm entspricht und die aufgezeichnete Reflexionskurve die distanzgetreue „Auswertung" der jeweils vorliegenden Zonen- bzw. Farbeffekte darstellt. Von Vorteil ist die beliebig häufige Wiederholung einer Registrierung bei repetiertem Umlauf. Grundsätzlich ist allerdings zu bedenken, daß der Begriff einer so erhaltenen Reflexionsstrahlung und

[13] Analytic. Chemistry **21**, 1123 (1949).
[13a] Analytic. Chemistry **23**, 396 (1951).

ihrer Stärke optisch sehr komplexer Natur sind, so daß es sich vorerst verbietet' eine exakte Beziehung zu Größen der Quantität, z. B. der Konzentration, anzugeben. — Die Anwendung der gleichen Technik auf die chromatographische Methode nach L. RUTTER wurde bereits S. 53 kurz gestreift.

Die Aufnahme größerer als der üblichen Lösungsmengen (bis 5 ml) erreichen CH. YANOFSKY, ELGA WASSERMAN und D. M. BONNER[14] in der Weise, daß sie auf der Trommelachse eines Kymographen oberhalb der hierzu möglichst tief geklemmten normalen Trommel unter Zwischenschaltung eines durchbohrten Gummistopfens von etwa 40 mm Höhe eine zweite, gleichgroße Trommel montieren. Ein Bogen chromatographischen Papieres (WHATMAN Nr. 1) von etwa 25×30 cm wird so um beide Trommeln zugleich gelegt und durch Gummibänder befestigt, daß das Papier die untere Trommel noch etwa 2,5 cm hoch umschließt (Abb. 5). In der Höhe des freien Raumes zwischen den Trommeln wird mittels einer leicht angelegten feinen Capillare, deren Spitze zur Schonung des Papieres sorgfältig abgerundet sein muß, während des Rotierens die Lösung aufgebracht. Es entsteht eine strichförmige Ausgangszone, die möglichst schnell, zweckmäßig durch einen Infrarotstrahler von 250 Watt zu trocknen ist; zur Entwicklung kann nach jedem der üblichen Verfahren gearbeitet werden. Versuche über die Eignung verschieden dicker Papiere für die hier beschriebene Technik ließen als bestgeeignet die Sorte SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 470 A erkennen, obwohl ihr reines Trennungsvermögen dem einiger dünnerer Sorten unterlegen ist.

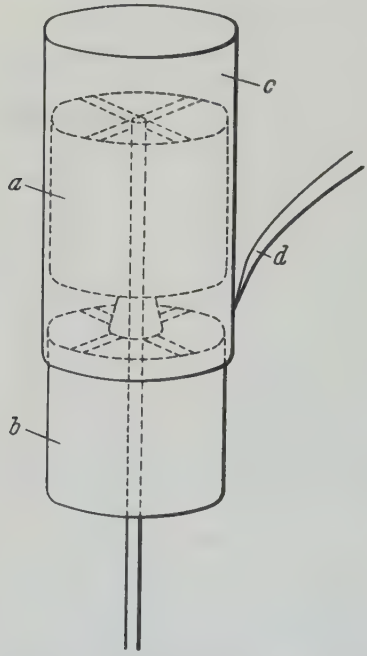


Abb. 5.
Anordnung nach YANOFSKY, WASSERMAN und BONNER: *a* obere, *b* untere Trommel des Kymographen, *c* Papiercylinder, *d* Zulaufspitze.

Gleichfalls mit der Verarbeitung übernormaler Lösungsmengen (3—5 ml) beschäftigt sich K. F. URBACH[15], wobei hier das Hauptgewicht auf der Konzentrierung dieser Lösungsmenge auf einem kleinen Fleck des Papierstreifens gelegen ist. Es wird dies durch die Sonderkonstruktion einer Capillarpipette erzielt, die pro Stunde nicht mehr als 1 ml (butanolischer) Lösung abgibt, die zudem alsbald nach dem Austreten durch den Wärmeeffekt einer unterhalb des Papiers befindlichen heißen Fläche zum Trocknen gebracht wird. Als Testsubstanz für seine Versuche diente dem Verfasser Histamin; außer dem hier genannten Butanol können selbstredend auch andere Lösungsmittel Verwendung finden. Freie Salz- oder Schwefelsäure wirken allerdings bei dieser Technik dadurch schädlich, daß sie auf das Papier verkohlend wirken.

Ein Sondergerät für aufsteigende Chromatographie auf besonders großen Filterbogen (18 bzw. 23×23 inches) benutzen W. Q. WOLFSON, C. COHN und W. A.

[14] Science (Lancaster, Pa.) **111**, 61 (1950).
[15] Science (Lancaster, Pa.) **109**, 259 (1949).

Devaney[16], wobei sich die Arbeitstechnik an Vorbilder von R. J. Williams und Helen Kirby[17] anlehnt. Die Filter werden, zu Zylindern zusammengebogen, und durch Klebeband in dieser Form gehalten. Als chromatographischer Behälter dient ein gleichfalls zylindrischer Stahltank von 16×24 inches (Durchmesser × Höhe), der am oberen Ende mit einem Verschlußflansch und einem Deckel (Durchmesser 1 inch) aus Glas oder wiederum aus Stahl, in letzterem Falle mit einem kleinen Schauloch, versehen ist. Eine weitere, exzentrisch angebrachte Öffnung kann zur Einstellung bestimmter Innendrucke (Vakua; Überdrucke) oder auch zum Einbringen von Material dienen.

Als Gegenstück hierzu ist der Vorschlag einer besonders kleinen — und dabei sehr einfachen — Anordnung von L. B. Rockland und M. S. Dunn[18] zu erwähnen, die gleichfalls für aufsteigende Chromatographie gedacht ist. Leicht verjüngte Filterstreifen von 1,0 (unten) × 1,8 × 13,5 cm aus Whatman-Papier Nr. 1 werden 6 mm über dem unteren (schmalen) Rand mit Lösung betupft, wobei die Flecken nur 1,5 mm oder weniger betragen sollen; sie werden darauf ganz einfach in einem passenden, mit etwa 0,4 ml Lösungsmittel beschickten Reagensglas entwickelt. (Dieses Verfahren ist mit Erfolg an 17 verschiedenen Aminosäuren, die jeweils in 0,03 molarer Lösung aufgetupft wurden, erprobt; Waschmittel: wassergesättigtes Phenol.)

Eine sinnreiche und dabei recht einfache *Methode zur Anfertigung von Glaströgen für absteigende Papierchromatographie* teilt W. H. Longenecker[19] mit: Die Enden eines Pyrexrohres von passender Länge und Weite (die letztere Dimension etwa 40 mm) werden abgeschmolzen, wozu das Rohr wegen des Druckausgleichs zunächst auf der Seite mit einem kleinen Loch zu versehen ist. Der Länge der gewünschten Trogöffnung entsprechend, wird ein Streifen Klebeband, dessen Breite auf etwas mehr als die Hälfte des Rohrdurchmessers zu bemessen ist, unter Überdecken des seitlichen Loches auf das Rohr geklebt. Vier weitere Klebestreifen werden mit 3 mm Abstand parallel den Rändern des ersten Streifens angebracht, je zwei entlang den Längs-, je zwei entlang den Querseiten, wodurch also um den Hauptstreifen eine 3 mm breite freie Bahn gebildet wird. Das so vorbereitete Rohr legt man zweckmäßig auf ein flach gerilltes, mit einer Gummischwammplatte bedecktes Abtropfbrett und schneidet mit einer rotierenden Carborundumscheibe von unter 50 mm Durchmesser (Zahnarztgerät mit flexibler Übertragung) die freie Bahn zwischen den Klebestreifen entlang, wobei man über den Schneideweg und die rotierende Scheibe Wasser strömen läßt. Meist bricht dabei die abgegrenzte Glasfläche als Ganzes unverletzt heraus. Zum Abschluß werden noch die Schnittkanten — diese mit der *seitlichen* Fläche der Carborundscheibe — abgeschliffen.

Eine Mittelstellung zwischen der eigentlichen Papierchromatographie und der, zunächst ja auf „Säulen" beschränkten, Al_2O_3-Chromatographie nehmen die im Schrifttum gelegentlich auftauchenden Vorschläge ein, *Filterpapier zusätzlich mit Aluminiumoxyd oder anderen Adsorbentien zu imprägnieren.* Solche Versuche sind nach Kenntnis des Referenten erstmals von H. Flood[20] mit anorganisch-chromatographischer Anwendung beschrieben worden. In einer späteren Arbeit bedient sich P. P. Hopf[21] unter Gebrauch anderer Adsorbentien des gleichen Prinzips und auch

[16] Science (Lancaster, Pa.) **109**, 541 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 8806 (1949).

[17] Science (Lancaster, Pa.) **107**, 481 (1948).

[18] Science (Lancaster, Pa.) **109**, 539 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 8777 (1949).

[19] Science (Lancaster, Pa.) **107**, 23 (1948); durch Chem. Zbl. **120** I, 915 (1949).

[20] Diese Z. **120**, 327 (1940).

[21] J. Chem. Soc. **1946**, 785.

hier vorwiegend zur Bestimmung anorganischer Ionen. Neuerdings verwenden S. P. Datta, B. G. Overell und M. Stack-Dunne[22] wieder mit Al_2O_3 imprägnierte Papiere, und zwar für die Mikrobestimmung und Trennung fettlöslicher organischer Stoffe, besonders von Vitamin A-Alkohol und seinen Estern; geplant ist weiterhin die Übertragung auf Carotinoide, Steroide und gewisse Azofarbstoffe. Die Verfasser wenden das folgende Imprägnierungsverfahren an: Whatman-Papier (Nr. 54) in Streifen wird zunächst in einer $Al_2(SO_4)_3$-Lösung (65 g/l) getränkt, trocknen gelassen und dann in 2 n NH_3-Lösung gebadet. Die letztere Operation soll in der Zeitdauer nicht zu kurz bemessen werden, da das ausfallende Gel den weiteren Zutritt von Ammoniak stark behindert. Für stärkere Imprägnierungen kann das Papier auch in stärkeren Aluminiumlösungen getränkt und über Nacht in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre aufgehängt werden. Die Streifen werden *mindestens 5 Std lang* unter *fließendem* Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die Trocknungstemperatur scheint in bestimmten Grenzen von nur schwachem Einfluß auf die Aktivität. Diese ist bei 140° nur wenig geringer als bei Zimmertemperatur; allerdings sollen gerade diese 140° nicht weiter überschritten werden. Die Art der Aufbewahrung der Papiere ist — wie auch nach Flood — von Bedeutung. Aufbewahrung über H_2SO_4 verschiedener Konzentration bedingt eine leichte Abstufung der Aktivität, und zwar im gleichnamigen Sinne. Das Ausmaß der Aktivität ist durch Eichmessung, z. B. mit den Brockmannschen Eichfarbstoffen[23], zu bestimmen. Eine besonders hohe Aktivität soll durch Aufbewahrung über P_2O_5 erzielt werden können.

Im Hinblick auf das adsorbierende Material sei an dieser Stelle noch eine von H. K. Mitchell und F. A. Haskins[24] entwickelte, allerdings fast mehr der Säulenchromatographie zuzurechnende, sogenannte „Filterpapier-Chromatopile" erwähnt. Bei ihr besteht die Füllung eines *Rohres* aus dicht aufeinander gepackten Filterscheibchen, während die Zugabe der Lösung aus einem mit dem Rohr verbundenen Niveaugefäß, und zwar derart erfolgt, daß der Flüssigkeitsspiegel sich konstant auf der Höhe des obersten Filterblattes hält. Belegzahlen lassen erkennen, daß sich mit dieser Vorrichtung z. B. die 5 Bestandteile eines organischen Gemisches *(Adenin, Tryptophan, Phenylalanin, p-Aminozimtsäure, Anthranilsäure)* auf verschiedenen Schichten der Filterfüllung zur Abscheidung bringen und hierdurch scharf trennen ließen, wobei die quantitative Eignung durch die Angabe charakterisiert sei, daß von insgesamt 250 mg Substanz 233 mg wiedergefunden werden konnten.

Eingehende Untersuchungen über die chromatographische Eignung verschiedener Papiersorten (Reeve Angel, Schleicher & Schüll, Whatman) stellen G. N. Kowkabany und H. G. Cassidy[25] an. Als Testsubstanzen für ihre Messungen dienen Aminosäuren, die mit fünf bestimmten Lösungsmitteln, und zwar Collidin-Wasser, Phenol-Wasser, 1-Butanol-Ammoniak, 2-Butanol-Ameisensäure und 2-Butanol-Ammoniak, in absteigender Technik entwickelt werden. Die Beurteilung erstreckt sich dabei auf mehrere Punkte: 1. die Trennungsschärfe und Trennsauberkeit der Aminosäuretüpfel, 2. den Grad des diffusen Charakters der Flecken, 3. die Neigung, aus Verunreinigungen des Papiers herrührende frontale, braune oder grünliche Ränder zu bilden, 4. die Tendenz der Bildung von den Flecken vorauseilenden oder ihnen anhängenden sogenannten „Bärten" bzw. „Schwänzen", die mit Ninhydrin eine vom eigentlichen Tüpfel differente Färbung liefern, 5. das Ausweichen des

[22] Nature **164**, 673 (1949).

[23] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941).

[24] Science (Lancaster, Pa.) **110**, 278 (1950); durch Chemical Abstracts **44**, 75 (1950).

[25] Analytic. Chemistry **22**, 817 (1950).

Tüpfels aus der vertikalen Entwicklungsrichtung und 6. die Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels in den einzelnen Papieren. Die Ergebnisse der Verfasser können kurz, wie folgt, zusammengefaßt werden: Für Chromatographie völlig unbrauchbar waren von den 22 untersuchten Sorten lediglich Reeve Angel Nr. 202, 226 und 230, und zwar ihrer hohen Strömungsgeschwindigkeit wegen, die zu großer Diffusheit der Flecken mit entsprechend schlechtem Trennvermögen führt. Als optimale Sorten (unter simultaner Bewertung aller geprüften Gesichtspunkte) werden die folgenden genannt, wobei (für jedes Lösungsmittel einzeln) die Reihenfolge ihrer Nennung die — allerdings meist nur sehr geringe — Abstufung der Qualität kennzeichnen soll[26]:

Collidin	W. 3	S. S. 595	W. 4	W. 1
Phenol	W. 3	S. S. 595	W. 1	W. 4
1-Butanol	S. S. 589 „Schwarzband“	S. S. 595	S. S. 598	W. 3
2-Butanol-Ameisensäure .	W. 3	W. 1	W. 2	S. S. 602
2-Butanol-Ammoniak . .	S. S. 589, „Blauband“, „Rotband“, „Weißband“,			W. 1

Interessanterweise zeigt eine Gruppe von 5 Papieren (S. S. 507, 576 sowie 589 „Schwarz-“, „Blau-“ und „Weißband“) ein merklich abweichendes Verhalten gegenüber dem „Standardpapier“ Whatman Nr. 1, und zwar insofern, als auf ihnen Asparaginsäure in Collidin nicht, wie sonst üblich, längliche sondern runde Flecken erzeugt, die zudem mit dem gleichen R_F wie Histidin wandern (während Asparaginsäure auf Whatman Nr. 1 stark hinter Histidin zurückbleibt). Auch mit Phenol als Lösungsmittel zeigt diese Gruppe von Papieren neben guter Kreisgestalt der Arginin- und der Asparaginsäuretüpfel in einzelnen R_F-Werten stärkere Verschiebungen, auf die jedoch — im Gegensatz zu den Collidin-Chromatogrammen — auch die An- oder Abwesenheit von Ammoniak bei der Adsorption von Einfluß sein kann. Endlich ist zu bemerken, daß auf den genannten 5 Papieren — sowohl bei Collidin als auch Phenol als Lösungsmittel — die Aminosäuretüpfel nicht, wie meist, einen purpurfarbenen, sondern einen blauen bis blauroten Ton annehmen. Mit den restlichen drei Lösungsmitteln werden keine analogen Effekte beobachtet. Da es sich bei der Gruppe der Schleicher & Schüll-Papiere um besonders reine Qualitäten handelt, werden die geschilderten Erscheinungen auf eben diesen Reinheitsgrad zurückgeführt, im Einklang mit einer schon von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[27] geäußerten Annahme, daß „bärtige“ Flecken durch einen Gehalt des Papiers an Kupfer-Ion bedingt seien. Für *quantitative* Zwecke dürfte Schleicher & Schüll 507 trotz sehr langsamer Wanderungsgeschwindigkeit am besten geeignet sein, als Papier für universellen Gebrauch — mit scharf ausgebildeten Flecken — die Sorte Whatman Nr. 3. Durchweg höhere R_f-Werte als das letztere bei ausgezeichneter Trennschärfe besitzt Schleicher & Schüll 595. Wo der Hauptwert auf Schnelligkeit der Analysen gelegt wird — allerdings dann auf Kosten der Zonen- und der Trennschärfe —, sind die Sorten Schleicher & Schüll 604, 598 und 589 „Schwarzband“ am Platze.

O. Janet Draper und A. L. Pollard[28] betonen *die Wichtigkeit reinsten Phenols als Waschflüssigkeit in der Papierchromatographie der Aminosäuren.* Das Phenol soll insbesondere frei von Metallspuren sein, weil durch letztere Mißfärbungen und Fehler in der Auswertung entstehen können. Zur Reinigung wird folgende Vorschrift als zweckmäßig angegeben: Phenol wird mit 12 Gew.% Wasser, 0,1% Aluminium und 0,05% Natriumhydrogencarbonat versetzt und dieses Gemenge

[26] W = Whatman, S. S. = Schleicher & Schüll.

[27] Biochem. J. **38**, 224 (1944).

[28] Science **109**, 448 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 5758 (1949).

bei Normaldruck bis zum Verschwinden der azeotropen Mischung destilliert. Alsdann wird die Destillation *bei 25 mm* fortgesetzt, bis der schwarze Kolbenrückstand auf etwa 20 ml reduziert ist[28a]. Das dabei erhaltene Destillat ist zum Ansetzen der chromatographischen Phenol-Wasser-Mischung hinreichend rein.

Von anderen Reinigungsverfahren für Phenol für chromatographische Zwecke wurden die Vakuumdestillation über Zinkstaub (Th. Wieland und Liselotte Wirth[29]), sowie die Wasserdampfdestillation (S. M. Partridge[30]) empfohlen, letztere vor allem dann, wenn die vorliegende Phenolsorte mit ammoniakalischer Silberlösung eine Verfärbung erleidet. — Auch *Collidin* bedarf der sorgfältigen Reinigung. Hierfür gibt S. M. Partridge[30a] die folgende Vorschrift: 1 l 2,4,6-Collidin wird vorsichtig mit 5—10 ml Brom geschüttelt und alsdann filtriert. Nun gibt man unter Schütteln Natriumthiosulfat zu, filtriert, läßt 24 Std lang über festem Ätznatron stehen, filtriert erneut und destilliert; man verwendet nur die mittlere Fraktion mit einem scharfen Kp. von 172°.

Daß als *papierchromatographisches Reagens zur Sichtbarmachung der Zonen* auch Jod dienen kann, wird von G. Brante[31] festgestellt. Das Jod kann dabei in Form seines Sublimats angewendet oder auch als alkoholische Lösung gesprüht werden, und zwar mit Erfolg bei den Tüpfeln von Aminen, Aminosäuren, Aminoalkoholen, Guanidinen, Purinen und Pyrimidinen. Ein Vorteil liegt in seiner Flüchtigkeit, die noch eine nachfolgende Behandlung mit anderen Reagenzien gestattet.

In einer Reihe von Arbeiten wird *die quantitative Auswertung von chromatographischen Tüpfeln* behandelt. Nach R. B. Fisher, D. S. Parsons und G. A. Morrison[32] besteht bei regelmäßigen, ovalen Tüpfeln aus eindimensionalen Bestimmungen, speziell der Aminosäurengemische, eine lineare Funktion zwischen der *maximalen Länge* des Tüpfels in Fließrichtung und dem Logarithmus des Aminosäuregehalts. Gleichfalls linear — und dabei von noch höherer Genauigkeit — ist die Beziehung zwischen $\log_{Konz.}$ und der *Fläche* des Farbflecks, so daß sich vor allem die planimetrische Ausmessung des Tüpfels empfiehlt. Endlich liefert auch die photometrische Ausmessung des chromatographischen Fleckens (mittels eines Photomikrometers), die zweckmäßig an einem nach dem Originalchromatogramm hergestellten Negativ vorzunehmen ist, geeignete Werte. Maßstab für den gesuchten Aminosäuregehalt ist hier die integrierte Fläche zwischen Grundlinie und aufgetragener Durchlässigkeitskurve. — Eine theoretische Begründung dieser Gesetzmäßigkeit auf der Basis des Wärmeabfalls wird von R. C. Brimley[33] gegeben.

L. S. Fosdick und R. Q. Blackwell[34] führen die Auswertung in einer automatischen Form durch, indem der mit Ninhydrin entwickelte Papierstreifen zwischen einer Lichtquelle und einer photoelektrischen Zelle hindurchgezogen wird. Die Anordnung soll den R_f-Wert und die Menge der Aminosäuren mit einer Fehlerbreite von nur 5—15% zu liefern gestatten.

Die quantitative Auswertung zweidimensionaler Chromatogramme und ein besonders vereinfachtes Verfahren hierzu behandelt eine neue Mitteilung von R. J. Block[35]. Bereits in einer früheren Notiz dieses Verfassers[36] war darauf

[28a] Diese Zahl dürfte sich auf Ausgangsmengen von 0,5 — 1 kg beziehen (R. KL.).

[29] Chem. Ber. **82**, 468 (1949).

[30] Biochem. J. **42**, 238 (1948).

[30a] Nach A. Grüne, „Papierchromatographie — Arbeitsmethodik" (Firmenschrift Schleicher & Schüll, Dassel 1949).

[31] Nature **163**, 651 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 5336 (1949).

[32] Nature **161**, 764 (1948); durch Chem. Zbl. **120**, I, 1279 (1949).

[33] Nature **163**, 215 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 5695 (1949).

[34] Science **109**, 314 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 4055 (1949).

[35] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **72**, 337 (1949). [36] Science **108**, 608 (1948).

hingewiesen worden, daß sich in zweidimensionalen Chromatogrammen die Konzentration einer Substanz aus dem Produkt der größten Farbstärke mal dem Flächeninhalt des Fleckens errechnen läßt. In der nun vorliegenden Arbeit wird dieser Befund erhärtet und weiterhin sogar dahingehend vereinfacht, daß sich die Konzentration auch genügend genau allein aus der maximalen Farbstärke berechnen läßt. Die Farbdichtemessungen wurden mittels eines Elektronendensitometers vorgenommen. Die quantitative Auswertung basiert im Prinzip auf einem Vergleich mit bekannten Standardtüpfeln. Im Sonderfall der Aminosäureflecken (Reagens: Ninhydrin), auf den auch diese Arbeit im wesentlichen zugeschnitten ist, werden einerseits Vergleichstüpfel abgestufter Konzentration jeder einzelnen Aminosäure, andererseits Vergleichstüpfel *ein und derselben* Konzentration für die verschiedenen Aminosäuren zugrunde gelegt, wonach ein ganz einfaches Rechenschema zur direkten Ermittlung des Mischungsverhältnisses bzw. der prozentischen Zusammensetzung von Aminosäuregemischen führt. An Beispielen wird (neben einem Fall der eindimensionalen Trennung von Histidin und Tyrosin) die zweidimensionale Trennung von 14 Aminosäuren nebeneinander geschildert, die in nur 5 Std mit einem Fehler von weniger als 10% bestimmt werden können. Günstige Trenn- und Bestimmungsverfahren nach diesem Auswertungsprinzip ergeben sich vor allem für Cystin, Prolin, Oxyprolin und Tryptophan mit einer Fehlerbreite von gleichfalls nur wenigen Prozent.

Als interessante und dabei höchstempfindliche Variante der Papierchromatographie — im Untertitel als „Ultramikromethode" gekennzeichnet — ist schließlich die „*Retentionsanalyse*" von Th. Wieland und E. Fischer[37] zu erwähnen. Läßt man eine Lösung von einem Ende her sich in einem Streifen ungeleimten Papieres einsaugen, so dringen die gelösten Moleküle in einer zur Saugrichtung senkrechten Front vor. Stößt ein Teil von ihnen auf ein Hindernis in Form einer Substanz, mit der eine genügend rasch verlaufende Reaktion vonstatten geht, so bleibt er gegenüber dem daneben unbehindert vorbeiziehenden Anteil zurück. Es entsteht infolgedessen eine Lücke, die so lange bestehen bleibt, bis die Störmoleküle abreagiert haben. Die Fläche der Frontlücke stellt ein Maß für die Anzahl der „Hindernismoleküle" dar. Dieser zunächst theoretische Gedankengang konnte an Aminosäuren bestens bestätigt werden: Kleine Tröpfchen (0,5 mg)

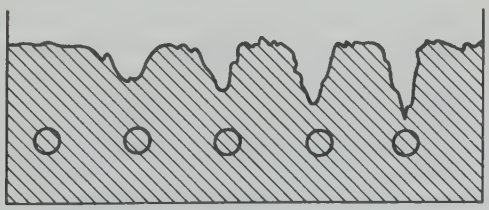


Abb. 6. Retentionsanalyse nach Wieland und Fischer.

einer 1—0,1%igen wäßrigen Lösung von Glykokoll wurden in einer Reihe nebeneinander auf Filterblätter von 7×7 cm (Schleicher & Schüll, Selecta 575), 1 cm vom Rand entfernt, gegeben. Der Streifen wurde zur Reaktion etwa 3 mm tief in eine 0,1%ige Lösung von Kupferacetat in 10% Wasser enthaltendem Tetrahydrofuran getaucht und diese im mit Lösungsmitteldampf gesättigten

[37] Naturwissenschaften **35**, 29 (1948).

bei Normaldruck bis zum Verschwinden der azeotropen Mischung destilliert. Alsdann wird die Destillation *bei 25 mm* fortgesetzt, bis der schwarze Kolbenrückstand auf etwa 20 ml reduziert ist[28a]. Das dabei erhaltene Destillat ist zum Ansetzen der chromatographischen Phenol-Wasser-Mischung hinreichend rein.

Von anderen Reinigungsverfahren für Phenol für chromatographische Zwecke wurden die Vakuumdestillation über Zinkstaub (Th. Wieland und Liselotte Wirth[29]), sowie die Wasserdampfdestillation (S. M. Partridge[30]) empfohlen, letztere vor allem dann, wenn die vorliegende Phenolsorte mit ammoniakalischer Silberlösung eine Verfärbung erleidet. — Auch *Collidin* bedarf der sorgfältigen Reinigung. Hierfür gibt S. M. Partridge[30a] die folgende Vorschrift: 1 l 2,4,6-Collidin wird vorsichtig mit 5—10 ml Brom geschüttelt und alsdann filtriert. Nun gibt man unter Schütteln Natriumthiosulfat zu, filtriert, läßt 24 Std lang über festem Ätznatron stehen, filtriert erneut und destilliert; man verwendet nur die mittlere Fraktion mit einem scharfen Kp. von 172°.

Daß als *papierchromatographisches Reagens zur Sichtbarmachung der Zonen* auch Jod dienen kann, wird von G. Brante[31] festgestellt. Das Jod kann dabei in Form seines Sublimats angewendet oder auch als alkoholische Lösung gesprüht werden, und zwar mit Erfolg bei den Tüpfeln von Aminen, Aminosäuren, Aminoalkoholen, Guanidinen, Purinen und Pyrimidinen. Ein Vorteil liegt in seiner Flüchtigkeit, die noch eine nachfolgende Behandlung mit anderen Reagenzien gestattet.

In einer Reihe von Arbeiten wird *die quantitative Auswertung von chromatographischen Tüpfeln* behandelt. Nach R. B. Fisher, D. S. Parsons und G. A. Morrison[32] besteht bei regelmäßigen, ovalen Tüpfeln aus eindimensionalen Bestimmungen, speziell der Aminosäurengemische, eine lineare Funktion zwischen der *maximalen Länge* des Tüpfels in Fließrichtung und dem Logarithmus des Aminosäuregehalts. Gleichfalls linear — und dabei von noch höherer Genauigkeit — ist die Beziehung zwischen $\log_{Konz.}$ und der *Fläche* des Farbflecks, so daß sich vor allem die planimetrische Ausmessung des Tüpfels empfiehlt. Endlich liefert auch die photometrische Ausmessung des chromatographischen Fleckens (mittels eines Photomikrometers), die zweckmäßig an einem nach dem Originalchromatogramm hergestellten Negativ vorzunehmen ist, geeignete Werte. Maßstab für den gesuchten Aminosäuregehalt ist hier die integrierte Fläche zwischen Grundlinie und aufgetragener Durchlässigkeitskurve. — Eine theoretische Begründung dieser Gesetzmäßigkeit auf der Basis des Wärmeabfalls wird von R. C. Brimley[33] gegeben.

L. S. Fosdick und R. Q. Blackwell[34] führen die Auswertung in einer automatischen Form durch, indem der mit Ninhydrin entwickelte Papierstreifen zwischen einer Lichtquelle und einer photoelektrischen Zelle hindurchgezogen wird. Die Anordnung soll den R_f-Wert und die Menge der Aminosäuren mit einer Fehlerbreite von nur 5—15% zu liefern gestatten.

Die quantitative Auswertung zweidimensionaler Chromatogramme und ein besonders vereinfachtes Verfahren hierzu behandelt eine neue Mitteilung von R. J. Block[35]. Bereits in einer früheren Notiz dieses Verfassers[36] war darauf

[28a] Diese Zahl dürfte sich auf Ausgangsmengen von 0,5 — 1 kg beziehen (R. KL.).

[29] Chem. Ber. **82**, 468 (1949).

[30] Biochem. J. **42**, 238 (1948).

[30a] Nach A. Grüne, „Papierchromatographie — Arbeitsmethodik" (Firmenschrift Schleicher & Schüll, Dassel 1949).

[31] Nature **163**, 651 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 5336 (1949).

[32] Nature **161**, 764 (1948); durch Chem. Zbl. **120**, I, 1279 (1949).

[33] Nature **163**, 215 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 5695 (1949).

[34] Science **109**, 314 (1949); durch Chemical Abstracts **43**, 4055 (1949).

[35] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **72**, 337 (1949). [36] Science **108**, 608 (1948).

hingewiesen worden, daß sich in zweidimensionalen Chromatogrammen die Konzentration einer Substanz aus dem Produkt der größten Farbstärke mal dem Flächeninhalt des Fleckens errechnen läßt. In der nun vorliegenden Arbeit wird dieser Befund erhärtet und weiterhin sogar dahingehend vereinfacht, daß sich die Konzentration auch genügend genau allein aus der maximalen Farbstärke berechnen läßt. Die Farbdichtemessungen wurden mittels eines Elektronendensitometers vorgenommen. Die quantitative Auswertung basiert im Prinzip auf einem Vergleich mit bekannten Standardtüpfeln. Im Sonderfall der Aminosäureflecken (Reagens: Ninhydrin), auf den auch diese Arbeit im wesentlichen zugeschnitten ist, werden einerseits Vergleichstüpfel abgestufter Konzentration jeder einzelnen Aminosäure, andererseits Vergleichstüpfel *ein und derselben* Konzentration für die verschiedenen Aminosäuren zugrunde gelegt, wonach ein ganz einfaches Rechenschema zur direkten Ermittlung des Mischungsverhältnisses bzw. der prozentischen Zusammensetzung von Aminosäuregemischen führt. An Beispielen wird (neben einem Fall der eindimensionalen Trennung von Histidin und Tyrosin) die zweidimensionale Trennung von 14 Aminosäuren nebeneinander geschildert, die in nur 5 Std mit einem Fehler von weniger als 10% bestimmt werden können. Günstige Trenn- und Bestimmungsverfahren nach diesem Auswertungsprinzip ergeben sich vor allem für Cystin, Prolin, Oxyprolin und Tryptophan mit einer Fehlerbreite von gleichfalls nur wenigen Prozent.

Als interessante und dabei höchstempfindliche Variante der Papierchromatographie — im Untertitel als „Ultramikromethode" gekennzeichnet — ist schließlich die „*Retentionsanalyse*" von Th. Wieland und E. Fischer[37] zu erwähnen. Läßt man eine Lösung von einem Ende her sich in einem Streifen ungeleimten Papieres einsaugen, so dringen die gelösten Moleküle in einer zur Saugrichtung senkrechten Front vor. Stößt ein Teil von ihnen auf ein Hindernis in Form einer Substanz, mit der eine genügend rasch verlaufende Reaktion vonstatten geht, so bleibt er gegenüber dem daneben unbehindert vorbeiziehenden Anteil zurück. Es entsteht infolgedessen eine Lücke, die so lange bestehen bleibt, bis die Störmoleküle abreagiert haben. Die Fläche der Frontlücke stellt ein Maß für die Anzahl der „Hindernismoleküle" dar. Dieser zunächst theoretische Gedankengang konnte an Aminosäuren bestens bestätigt werden: Kleine Tröpfchen (0,5 mg)

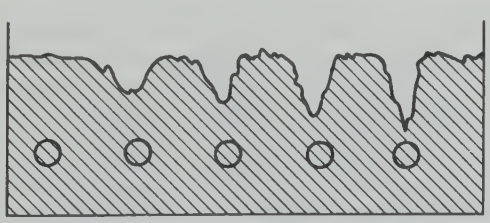


Abb. 6. Retentionsanalyse nach Wieland und Fischer.

einer 1—0,1%igen wäßrigen Lösung von Glykokoll wurden in einer Reihe nebeneinander auf Filterblätter von 7×7 cm (Schleicher & Schüll, Selecta 575), 1 cm vom Rand entfernt, gegeben. Der Streifen wurde zur Reaktion etwa 3 mm tief in eine 0,1%ige Lösung von Kupferacetat in 10% Wasser enthaltendem Tetrahydrofuran getaucht und diese im mit Lösungsmitteldampf gesättigten

[37] Naturwissenschaften **35**, 29 (1948).

Löslichkeiten besitzen. Die Titration mit Ammonrhodanid ist dann zuverlässig, wenn bei — 0,3 bis — 0,5 V in 1 n Kaliumnitratlösung titriert wird bei einem Volumen von 50 ml und $5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-4} m Ag-Lösungen. Man erhält wiederum L-förmige Titrationslinien, d. h. der Diffusionsstrom sinkt im Verlaufe der Titration auf einen bei Ammoniumrhodanidüberschuß konstanten Wert. Auch hier ist vor und während der Titration Belüften mit Stickstoff erforderlich.

Unter völlig analogen Bedingungen lassen sich auch Kaliumferrocyanid-, Nitroprussidnatrium- oder Nitroprussidkalium-Lösungen zur Ag-Bestimmung verwenden. Nur mit Kaliumbichromatlösungen konnten keine zuverlässigen Ergebnisse erhalten werden. Selbstverständlich lassen sich umgekehrt auch *Ammonrhodanid*, *Kaliumferrocyanid* und *Nitroprussid-Natrium* polarometrisch mit Ag-Lösung exakt titrieren.

Bei der *WO_4-Titration* liegt der interessante Fall vor, daß die zu titrierende Substanz polarographisch indifferent ist: Es zeigt ebenso keinen Diffusionsstrom an wie SO_4^{--}, das nach Heyrovský[1] mit Ba^{++} oder[2] mit Pb^{++} polarometriert werden kann. Für die WO_4^{--}-Bestimmung werden daher 50 ml einer $5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-4} m Lösung, die 50% Äthanol und 50% 1 n Kaliumnitratlösung enthält, mit 0,1 bis 0,001 m Bleinitratlösung bei — 0,6 V titriert. Auch hier muß vor und während der Titration mit Stickstoff belüftet werden. Der sehr niedrige Anfangs-Diffusionsstrom beginnt bei Erreichen des Äquivalenzpunktes linear mit dem Pb-Überschuß zu steigen. K. Cruse.

Zur Mikrobestimmung von Silber kann man nach H. Gotô und Y. Kakita[3] die katalytische Wirkung des Silbers auf die Entfärbung der braunen Mangan(IV)-chloridlösung verwenden, die man aus Mangan(II)-salzlösung und Permanganat in salzsaurer Lösung erhält. Geeignete Bedingungen sind: 1 ml $MnSO_4$-Lösung (0,6 g Mangansulfat in 60 ml Wasser und 20 ml Salzsäure gelöst), 0,4—0,8 ml n/30 $KMnO_4$-Lösung und so viel Salzsäure, daß die Lösung bei einem Gesamtvolumen von 7 ml in bezug auf die Säure 2,5 n ist. Die Versuchstemperatur betrug 15° C. Die Zeit bis zur Entfärbung wird mit Hilfe des Pulfrich-Photometers mit der Quecksilberlampe als Lichtquelle und dem Filter Hg 436 gemessen. Es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen Silbermenge (10—25 μg) und dem reziproken Wert der Zeit; die Bestimmung kann aber an Hand einer Eichkurve durchgeführt werden. Eisen(III)- und Kupfer(II)-Ionen machen die Bestimmung weniger empfindlich. Ammonium-Ionen ändern die Form der Eichkurve. Wird der Gehalt an Ammoniumsalz konstant gehalten, so kann die Silberbestimmung ausgeführt werden.

Über die Genauigkeit der Zinktitration mit Kaliumhexacyanoferrat (II) stellten Y. Oka und T. Kanno[4] Untersuchungen an, welche folgendes ergaben: Die Titration von Zinksulfatlösung mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und Diphenylamin als Indicator ergibt keinen sichtbaren Endpunkt; die blaue Farbe des Niederschlages verschwindet auch bei Überschuß an Maßflüssigkeit nicht. Zugabe von Ammoniumchlorid verursacht scharfen Farbumschlag, die Resultate sind aber bedeutend zu niedrig. Etwa 7% des Zinks sind in dem Niederschlag als $Zn_2Fe(CN)_6$ und nicht als $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ vorhanden. Bei der umgekehrten Titration von $K_4Fe(CN)_6$ mit Zinksalz werden dagegen sehr befriedigende Werte erhalten mit Abweichungen von weniger als 0,2 mg Zn gegenüber den berechneten Werten. Ausgezeichnete

[1] Heyrovský, J., u. S. Berezický: Coll. Czechosl. Chem. Comm. **1**, 19 (1929).

[2] Spálenka, M.: Coll. Czechosl. Chem. Comm. **11**, 146 (1936). — Kolthoff. I. M., u. Y. D. Pan: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3332 (1940).

[3] Scie. Rep. Res. Inst. Tôhoku University Ser.-A. **1**, 393 (1949).

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **2**, 802 (1950).

Ergebnisse hat auch die Zugabe eines kleinen Überschusses an $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zur Zinklösung und Rücktitration mit $ZnSO_4$- oder $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Die Ferrocyanid-Lösung muß aber der Zinklösung in einem Zug zugesetzt werden und nicht etwa tropfenweise unter ständigem Rühren. Im letzten Falle ergeben sich etwas zu niedrige Zahlen. An Stelle von Diphenylamin kann auch Diphenylbenzidin als Indicator angewandt werden. Bei der Titration von 100 ml Zinklösung soll die Maßflüssigkeit 3—7,5 mg $K_3Fe(CN)_6$ enthalten; größere oder kleinere Mengen Ferricyanid veranlassen beträchtliche Abweichungen vom Sollwert. Damit unabhängig vom Verbrauch an Maßflüssigkeit immer die günstigste Ferricyanidmenge vorhanden sei, setzt man $K_3Fe(CN)_6$ nicht, wie üblich, der Maßflüssigkeit zu, sondern versetzt die zu titrierende Lösung jedesmal getrennt mit 5 mg $K_3Fe(CN)_6$ je 100 ml Titrationsvolumen. Alkalisalze und Ammoniumsalze (Sulfate, Chloride und Nitrate) verursachen im allgemeinen zu niedrige Titrationsergebnisse. Die Fehler sind ganz besonders groß bei Ammoniumchlorid, sie betragen nämlich bis zu 5% bei Zugabe von 10 g NH_4Cl zu 100 ml Lösung. Von den 9 untersuchten Salzen (K-, Na-, NH_4-Salzen) ist Natriumsulfat das einzige, das keine Titrationsfehler veranlaßt. Von den 3 Säuren: Schwefel-, Salz- und Salpetersäure ist Schwefelsäure die bestgeeignete. Innerhalb der Konzentrationen 1 n bis 3 n erhält man genaue Zinkwerte. In salz- oder salpetersauren Lösungen nehmen die Titrationswerte mit steigender Säurekonzentration ständig ab. A. Kurtenacker.

Zur colorimetrischen Aluminiumbestimmung mit Alizarinrot S (Natriumalizarin-3-sulfonat), besonders auch über den Einfluß von Calcium-Ion auf diese Bestimmung veröffentlichen C. A. Parker und A. P. Goddard[1] neue Beobachtungen. Danach tritt bei einem p_H-Wert von 3,9 und darunter je ein Atom Aluminium mit einem Molekül Alizarinsulfosäure zusammen; bei höheren p_H-Werten entstehen höhere Komplexverbindungen. Bei p_H 4,55 bilden sich zwischen Calcium und Alizarinsulfosäure Komplexverbindungen, in welchen auf je ein Atom Calcium ein Molekül der organischen Komponente kommt. Zwischen p_H 3,9 und 4,55 ist das Molekularverhältnis von Alizarinsulfosäure zu Aluminium im Calcium-Aluminiumkomplex 2:1; wahrscheinlich ist das Verhältnis von Alizarinsulfosäure zu Calcium darin 1:1. Die Gegenwart von Calcium-Ionen erhöht also die Empfindlichkeit der Reaktion auf Aluminium. Zur Ausnützung dieser Beobachtung geben die Verfasser folgende allgemeine Vorschrift:

Man versetzt 5 ml der neutralen Aluminiumlösung in einem 10 ml Meßkölbchen mit 1 ml 0.375 n Salzsäure, 1 ml Calciumchloridlösung, die 1,00 mg Calcium enthält, 1 ml 0,625 m Natriumacetatlösung und 1 ml 0,04%iger reiner Natriumalizarinsulfonatlösung. Nach jeder Zugabe mischt man durch. Nach Auffüllen mit Wasser auf nahezu 10 ml und Durchmischen erwärmt man 30 min auf 60°, kühlt auf 20° ab und füllt nach 30 min mit Wasser zur Marke auf. Die Messung wird dann bei 485 mμ in einer 1 cm-Küvette ausgeführt. Als Blindwert wird der mit reinem Wasser erhaltene genommen. Die Eichkurve stellt man auf Grund von Messungen δ auf, die man in der beschriebenen Weise mit 0—12 μg Aluminium enthaltenden Aluminiumsulfatlösungen ausgeführt hat. Sulfat-Ionen stören in Anwesenheit von Calcium-Ionen weniger als in Ca-freien Lösungen. Fremd-Ionen stören ungefähr in gleichem Maße wie in Ca-freien Lösungen mit der Ausnahme, daß $Ca^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$, PO_4''' bis zu einer Konzentration von 0,25 μg je ml ohne Einfluß sind. A. Eichler.

Über den qualitativen Nachweis der Phosphate teilt R. Neu[2] in Ergänzung früherer Versuche[3] mit, daß außer Metaphosphaten auch Tripolyphosphate mit

[1] Analytica Chimica Acta 4, 517 (1950).
[2] Fette u. Seif. **53**, 148 (1951).
[3] Diese Z. **131**, 102 (1950).

langkettigen quartären Ammoniumverbindungen in essigsaurer Lösung eine Fällung geben, die aber zum Unterschied von der Metaphosphatfällung im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. Daher kann die Reaktion dazu dienen, um Metaphosphat gegenüber Ortho-, Pyro- und Tripolyphosphat eindeutig nachzuweisen. Als Fällungsreagens wurde Dimethyl-(langkettiges Alkyl)-benzyl-ammoniumchlorid (Zephirol, Farbenfabrik Bayer, Leverkusen) verwendet. Die Reaktion gelingt auch in Gegenwart von Na_2CO_3 und Na_2SO_4. — Man versetzt je 1 ml 1%iger Lösung der Probe mit 5 ml 10%iger Essigsäure und 0,1 ml Zephirol. Nach Auftreten einer Fällung (Meta- und Polyphosphat) setzt man noch 1 ml Zephirol zu und stellt das Verhalten des Niederschlages fest (Polyphosphat löst sich, Metaphosphat bleibt ungelöst). A. Kurtenacker.

Zum qualitativen halbmikrochemischen Nachweis von Sulfit-Ion neben Carbonat-Ion durch Gasentwicklung weist J. A. Lundin[1] auf die Vorteile der Verwendung von Kaliumjodat-Stärkepapier hin, das durch Schwefeldioxyd blau gefärbt wird. Man säuert einige Tropfen der Untersuchungslösung im Reagensglas mit verdünnter Salzsäure an, erwärmt im Wasserbad und prüft mit dem Reagenspapier über der Öffnung des Glases. Störende Sulfid-Ionen können vorher durch Ausfällen mit Cadmiumnitrat und Zentrifugieren des Niederschlages beseitigt werden. Bei Anwesenheit von Thiosulfat-Ionen wird das Sulfit zunächst mit Strontiumnitrat ausgefällt und der Niederschlag weiter untersucht. 0,3 mg SO_3'' können durch diese Methode nachgewiesen werden.

Das Reagenspapier kann durch direktes Betupfen mit der Untersuchungslösung auch zum Nachweis reduzierender Anionen verwendet werden: z. B. von S'', SO_3'', S_2O_3'', AsO_3''', $Fe(CN)_6''''$, J', NO_2', SCN'.

Das Reagenspapier wird einfach hergestellt durch Befeuchten von Filtrierpapier mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure mit 1 Tropfen Kaliumjodatlösung, 1 Tropfen Stärkelösung und 1 Tropfen verd. Salpetersäure. B. Fresenius.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Sulfid, Thiosulfat oder Rhodanid kann man nach H. Gotô und T. Shiokawa[2] die katalytische Wirkung dieser Stoffe auf die Jod-Azidreaktion $J_2 + 2N_3^- = 2\,J^- + 3\,N_2$ benutzen. Man mißt die Zeit, die vergeht, bis die Konzentration an freiem Jod auf einen bestimmten kleinen Betrag absinkt, der mit einer Vergleichslösung festgestellt wird. Zwischen dem reziproken Wert dieser Zeit und der Konzentration an dem S-haltigen Ion besteht lineare Beziehung. Als Indicatoren auf das freie Jod erwiesen sich die Fluorescenzincatoren Rhodamin B für verhältnismäßig größere Jodmengen und Trypaflavin für kleine Jodmengen als brauchbar, während Stärkelösung unregelmäßige Resultate gibt. Die Messungen wurden in Lösungen von 20 ml Gesamtvolumen, zweckmäßig bei 15° C durchgeführt. In den 20 ml Flüssigkeit sind enthalten 5 bis 10 ml 0,1 n NaN_3-Lösung, 0,5—5 ml 0,01 Jodlösung, 0,5 ml 0,1 n Essigsäure und 5 Tropfen 0,05%iger wäßriger Lösung von Rhodamin B bzw. 0,01%iger Lösung von Trypaflavin. Von den zu bestimmenden Stoffen können je ml vorhanden sein: 0,5—10 μg Sulfid, 0,5—35 μg Thiosulfat oder 0,2—6,0 μg Rhodanid. Sulfat-, Nitrat- oder Chlorid-Ion haben keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Jod-Azidreaktion, dagegen stört Chrom(III). Man kann die S-haltigen Ionen aber auch in Gegenwart von Chrom(III) bestimmen, wenn man dessen Menge immer gleich hält.

Die maßanalytische Bestimmung des Fluors mit Thoriumnitratlösung kann nach J. F. Ellis und W. K. R. Musgrave[3] dadurch verbessert werden, daß man

[1] J. chem. Educat. **28**, 122 (1951).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser· A, **1**, 179 (1949).

[3] J. Chem. Soc. (London) **1950**, 1969.

der Lösung Stärke zusetzt. Stärke verhindert das Ausflocken des ThF_4-Niederschlages, wie bereits früher bekannt war[1]. Man versetzt die zu prüfende Lösung, die nicht mehr als 10 mg F enthalten soll, mit 1 ml 0,05%iger wäßriger Lösung von Alizarinsulfonat, beseitigt etwa vorhandene Purpurfarbe durch tropfenweisen Zusatz von 2 n Salpetersäure und fügt 5 ml zur Hälfte neutralisierte Chloressigsäure und außerdem 5 ml 5%ige filtrierte Stärkelösung zu. Man verdünnt auf 100 ml und titriert mit 0,05 n $Th(NO_3)_4$-Lösung bis zum Farbumschlag von gelb nach rosa. Es ist wesentlich, frisch hergestellte Stärkelösung zu verwenden, da ihre Wirksamkeit in 12 Std verloren geht. Die schützende Wirkung der Stärke gegen das Ausflocken des $Th(NO_3)_4$-Niederschlages ist auch nur von kurzer Dauer. Man soll deshalb am besten innerhalb 1 min titrieren. Alkohol muß vor der Bestimmung durch Eindampfen entfernt werden, das störende Cyanid-Ion beseitigt man (samt etwa vorhandenem S^{2-}-Ion) durch Fällen mit $AgNO_3$; der Ag-Überschuß wird mit NaCl beseitigt. *Organische Substanzen* werden zunächst zu je 50 bis 100 mg in der Nickelbombe mineralisiert, die Fluorbestimmung erfolgt in der Lösung der Schmelze.

Die jodometrische Eisenbestimmung wurde von L. Deibner[2] durch genaue Festlegung der Arbeitsbedingungen zu einem Mikroverfahren ausgestaltet, mit welchem man 0,04—1 mg Fe auf 3—5% genau bestimmen kann. Alle erforderlichen Operationen werden in ein und demselben Gefäß ausgeführt, zum Filtrieren dient ein mit Glasfritte versehenes Filtrierstäbchen. Zur *Eisenbestimmung* neben *Kupfer* und *Kobalt* oxydiert man 20—25 ml Lösung (die außer 0,04—1 mg Fe bis zu 2 mg Cu oder 0,5 mg Co enthalten kann) mit einigen Tropfen Perhydrol, läßt 15 min stehen, kocht dann 1 min lang, fügt 1 g $(NH_4)_2SO_4$ und einen kleinen Überschuß Ammoniak zu, läßt 2—3 Std in der Wärme stehen, filtriert dann, wäscht mit heißer 0,5%iger NH_4Cl- oder $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, zum Schluß 2mal mit reinem heißen Wasser aus und löst den Niederschlag in 10 ml 0,12 n Salzsäure. Die Lösung kocht man 5 min lang im starken CO_2-Strom, um die Luft auszutreiben, fügt unter ständigem Überleiten von CO_2 über die Flüssigkeit 1 g KJ (in 50iger wäßriger Lösung) zu und titriert nach genau 5 min mit n/75 oder n/150 Thiosulfatlösung (je nachdem, ob mehr oder weniger als 0,1 mg Fe zugegen sind). Parallel wird ein Blindversuch in eisenfreier Lösung durchgeführt. Das Verfahren wird vom Verfasser zur Eisenbestimmung *in der Asche von Wein oder Traubensaft* angewendet. Um die in diesem Falle vorhandenen störenden Stoffe (besonders Phosphorsäure) zu beseitigen, fällt man das Eisen gemeinsam mit Kupfer und Kobalt mit α-Nitroso-β-Naphthol, verascht den Niederschlag und bestimmt im Rückstand Eisen neben Co und Cu wie angegeben. Die zahlreichen Einzelheiten, die man bei der Durchführung der Bestimmung zu beachten hat, sind in der Arbeit von Deibner sehr ausführlich beschrieben. A. Kurtenacker.

Über den Nickel- und Palladiumnachweis mit Dimethylglyoxim unter Zuhilfenahme der Demaskierung der Cyankomplexe mit Quecksilber(II)-oxyd oder Quecksilber(II)-acetat berichten F. Burriel-Marti und F. Pino-Perez[3]. Die Zerlegung der Cyankomplexe erfolgt nach der Gleichung: $[Me(CN)_4]^{2-} + 2\,HgO + 2\,H_2O = 2\,Hg(CN)_2 + Me(OH)_2 + 2\,OH^-$. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure kann das Metall nachgewiesen werden. Man versetzt die Metallsalzlösung mit der zur Maskierung ausreichenden Menge 0,1 n KCN-Lösung und 1 ml 1%iger Dimethylglyoximlösung. 1 ml dieser Lösung verrührt man mit kleinen Mengen von festem

[1] Vgl. Stross, Metallurgia (Manch.) **36**, 346 (1947); Milton und Mitarb., Analyst **72**, 43 (1947).

[2] Mikrochemie (Wien) **35**, 488(1950).

[3] Analytica Chimica Acta **4**, 333 (1950).

Quecksilberoxyd oder -acetat unter Vermeidung eines Überschusses und säuert mit Essigsäure an. (Bei Anwendung von Quecksilberacetat ist die Lösung unmittelbar schwach essigsauer.) Der *Nickel-* oder *Palladium*-Nachweis gelingt auf diese Art noch mit einer Empfindlichkeit von 0,6 μg Ni bzw. Pd je 0,1 ml Lösung bei Anwendung des 150—300fachen Überschusses an KCN. Ni und Pd können auch nebeneinander erkannt werden, da beim Ansäuern zunächst die rote Farbe der Ni-Verbindung und erst in stärkerer essigsaurer Lösung die gelbe Pd-Farbe auftritt. Der Nickelnachweis wird durch die 300fache Menge Eisen(II), die 10fache Menge Kupfer oder die 100fache Menge Kobalt nicht gestört, da die komplexen Cyanide von Eisen, Kupfer oder Kobalt durch HgO schwer oder gar nicht zersetzt werden Über einen auf ähnlichem Prinzip beruhenden Nickelnachweis vgl. auch F. Feigl und H. J. Kapulitzas[1]. H. Mesech.

Zur Mikrobestimmung von Osmium benutzt T. Shiokawa[2] den katalytischen Einfluß des Metalls auf die Reaktionen zwischen arseniger Säure und Cer(IV)-sulfat oder Permanganat. Es wird mit einem Überschuß an arseniger Säure gearbeitet und mittels eines Colorimeters die Zeit festgestellt, die bis zur Entfärbung der Lösungen vergeht. Der reziproke Wert der Zeit ist von der Osmiummenge linear abhängig. Die verwendeten Lösungen enthalten bei der Cer(IV)-Reaktion je 20 ml Gesamtvolumen 1,5—3 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, 2,5—5 ml 0,1 n Lösung von arseniger Säure, beide Lösungen enthalten freie Schwefelsäure in normaler Konzentration. Die Osmiummenge beträgt 0,3—0,8 μg Os. Bei der Permanganatreaktion sind 2,5—4,0 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, 5 ml 0,1 n As_2O_3-Lösung und 10 ml 4 n Schwefelsäure oder 5—10 ml 8 n Schwefelsäure in 20 ml Endlösung vorhanden. 1,5—7,5 μg Os können hier bestimmt werden. Die Arbeitstemperatur beträgt zweckmäßig 15° C. Bei der Cer(IV)-sulfatreaktion sind 10 mg oder weniger Cu^{++}, Fe^{3+}, Hg^{++} oder Ti^{4+} ohne Einfluß, dagegen bewirken mehr als 5 mg Co^{++}, Ni^{++}, Mo^{6+} oder Mn^{++} eine Beschleunigung der Reaktion. Das Permanganatverfahren wird durch 10 mg oder weniger Ag^{+}, Mn^{++}, Hg^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Mo^{6+} oder NO_3^- nicht beeinflußt, während mehr als 2 mg Ni^{++} oder Ti^{4+} stören. Man kann die Osmiumbestimmung aber auch in Gegenwart der störenden Ionen durchführen, wenn man deren Konzentration immer gleich hält. A. Kurtenacker.

Kleine Mengen Iridium (*2—20* **mg**) **besonders neben Rhodium** bestimmen W. A. E. McBryde und M. L. Cluett[3] durch potentiometrische Titration. Hierzu wird die schwefelsaure Lösung mit Cerium(IV)-sulfat oxydiert und dann mit Eisen(II)-Ammoniumsulfat oder Titan(III)-chlorid reduzierend titriert. Bei Gegenwart von Platin oder Ruthenium wird die Sulfatlösung vor Zugabe des Cer(IV)-sulfates filtriert. Osmium muß durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salpetersäure und Abrauchen bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen als Tetroxyd verflüchtigt werden, da es die Titration erheblich stört. Wenn bei Gegenwart von Iridium die rote Färbung der Lösung auch beim Abrauchen der Schwefelsäure bestehen bleibt, ist das Abrauchen nach Zusatz von 10 ml Wasser zu wiederholen. Die Anwesenheit von Rhodium stört nicht.

Durchführung der Bestimmung: Die etwa 2—4 mg Iridium im Milliliter als Tetrachlorid enthaltende, 0,05 n salzsaure Lösung wird auf 50 ml verdünnt, mit 15—20 ml konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und 20—30 min weiter erhitzt, bis das rote Iridiumkomplexion $IrCl_6''$ in das farblose Sulfat übergegangen ist. Nach Abkühlen und Verdünnen mit 100 ml Wasser wird mit einem Überschuß (im allgemeinen genügen 1—2 ml) von 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung unter bis zu

[1] Diese Z. **82**, 417 (1930).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, **2**. 443, 446 (1950).

[3] Canad. J. Res., Sect. B **28**, 788 (1950).

10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad oxydiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 0,01 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in 0,2 n Schwefelsäure oder 0,01 n Titan(III)-chloridlösung potentiometrisch titriert. Die Titrationskurve hat mehrere Wendepunkte. Der erste entspricht der Reduktion des Cer(IV)-Überschusses, der zweite der Reduktion von Iridium(VI) um eine Wertigkeitsstufe, der dritte der Reduktion von Iridium(V) um eine weitere halbe Wertigkeitsstufe. Kurz vor dem Titrationsende wird die bis dahin rote Lösung farblos. Der Gesamtverbrauch an Titrier- (Reduktions-) Mittel ist erheblich geringer, als der zugesetzten Menge Cer(IV)-sulfat entspricht, was auf katalytische Reduktion des Cer(IV)-Ions durch Iridium-Ion zurückgeführt wird. Die mit der beschriebenen einfachen Methode erzielbare Genauigkeit ist etwas geringer als mit gravimetrischen Verfahren. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die Konstruktion eines Mikro-Verbrennungsofens aus leicht beschaffbarem Material, der für Dumas, Halogen- und Schwefelbestimmungen geeignet ist, beschreibt G. Ingram[1]. Der den Ofen bildende feuerfeste Block befindet sich in einem Stahlblechgehäuse mit den Abmessungen 177 × 76 × 76 × mm (vgl. Abb. 1, *A*). Von der offenen Seite her ist es bis zur Mitte der Seitenflächen 12 mm weit aufgeschlitzt. Die hintere Seitenfläche trägt 4 Löcher von 9 mm Durchmesser. Eine Stahlplatte (177 × 76 mm) ist als abhebbarer Deckel vorgesehen (1, *B*). Das Gehäuse ruht auf Porzellanblöcken, die auf seiner Unterseite befestigt und mit einer Metallplatte (1, *C*) geschützt sind. Der feuerfeste Block ist aus 3 Teilen

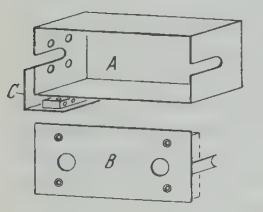


Abb. 1.

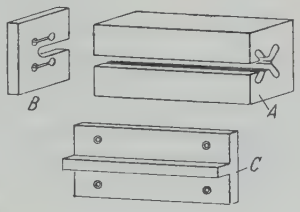


Abb. 2.

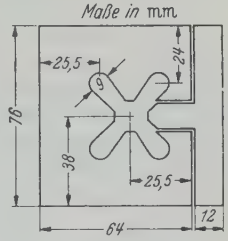


Abb. 3.

Mikro-Verbrennungsofen nach G. Ingram:
Abb. 1 Ofengehäuse. Abb. 2 Feuerfester Block. Abb. 3 Querschnitt durch 2.

zusammengesetzt. Der Hauptteil (Abb. 2, *A*) besitzt 4 Bohrungen von 9 mm Durchmesser zur Unterbringung der Tonerde-Heizröhren und die den 4 Löchern der Gehäuseseitenwand entsprechen. In die Stirnseite ist eine Auskehlung geschnitten (12 mm weit, 32 mm tief). Ein Querschnitt ist in Abb. 3 wiedergegeben. In jeden der Kanäle führt man die Tonerderöhren durch Hin- und Herbewegen ein, bis sie lockeren Sitz haben. Die Endplatte (2, *B*) zeigt die den Kanälen entsprechenden Bohrungen, die paarweise durch schmale Rinnen verbunden sind. In ihnen liegen dann die Verbindungsdrähte der Heizspulen. Der Blockverschluß (2, *C*) wird am Metalldeckel des Gehäuses (1, *B*) festgeschraubt. Handgriffe aus

[1] Metallurgia, Manchr. **41**, 54 (1949).

hitzebeständigem Material erlauben das Abheben. Alle Heizröhren haben 7 mm inneren Durchmesser und sind 177 mm lang. Die Heizspulen werden aus Nichrom V-Draht (oxydiert, 0,45 mm Durchmesser) gewickelt. Der Widerstand beträgt etwa 120 Ohm.

Die Mikrostickstoffbestimmung nach DUMAS führen A. DIRSCHERL und H. WAGNER[1] mit einer modifizierten Apparatur aus, bei der ein von K. HOREISCHY konstruiertes CO_2-KIPPgerät besonders vorteilhaft angewendet wird, das selbst nach längeren Ruhepausen brauchbare Mikroblasen liefert (vgl. Abb. 1). Die Salzsäure steht darin unter einem CO_2-Überdruck von 10—150 Torr, die Regelung geschieht durch ein Überdruckventil.

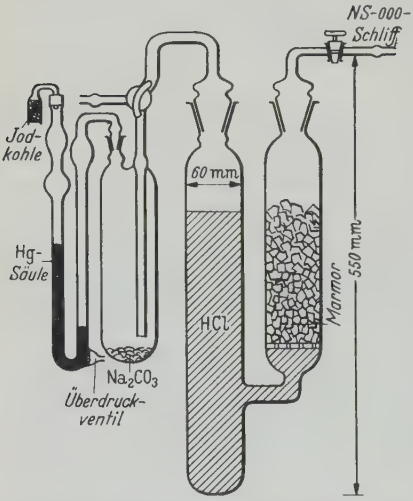


Abb. 1. KIPPscher Apparat nach HOREISCHY.

Die Zuleitung vom KIPP-Apparat zum 540 mm langen und 9 mm Innendurchmesser besitzenden Verbrennungsrohr aus Supremaxglas ist 1,5 m lang und erfolgt seitlich. Es wird nach der Methode von ZIMMERMANN bei geschlossenem Azotometerhahn H_2 verbrannt. In die Rohrleitung sind ein mit Cd-Sulfat beschickter Blasenzähler und ein mit Marmor gefülltes Rohr eingeschaltet. Ein Schema des Verbrennungsrohres ist in Abb. 2 zu sehen. Die festen Substanzen werden in das 60 mm lange Supremaxglasröhrchen, das auf einer Seite mit Quarzwolle verschlossen ist, eingewogen, das zu einem Drittel mit feinem CuO gefüllt ist. Danach füllt man bis zu zwei Drittel mit dem feinen CuO auf und verschließt das offene Ende des Röhrchens mit Quarzwolle. Durch Schütteln vermischt man CuO und Substanz. Das geglühte CuO muß man zur Vermeidung von Blindwerten im CO_2-Strom erkalten lassen. Flüssige oder flüchtige Substanzen werden im Ag-Schiffchen eingewogen und mit CuO überschichtet. Die bewegliche Füllung besteht aus zwei

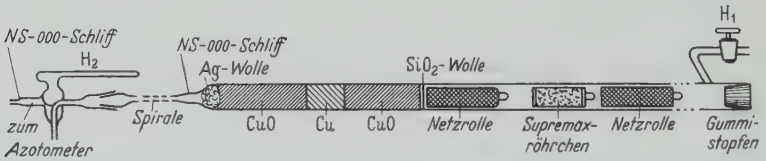


Abb. 2. Verbrennungsrohr nach DIRSCHERL und WAGNER.

CuO-Drahtnetzrollen. Die nicht blindwertfreie Rolle wird in die heiße Zone des Ofens bis an die bleibende Füllung geschoben, die blindwertfreie befindet sich vor dem Supremaxröhrchen. Nach der eigentlichen Verbrennung öffnet man Hahn H_2 und treibt mit CO_2 (3—4 Blasen/sec) die Verbrennungsprodukte in das Azotometer. Die Analyse dauert insgesamt 40 min. Höhere Blasengeschwindigkeit ist

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 628 (1951).

auf die Ergebnisse einflußlos. Der Durchschnittsfehler beträgt (aus 300 Bestimmungen) 0,07% absolut. Abweichungen von über ± 0,15% absolut sind sehr selten. H. Freytag.

Für die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen arbeiteten J. J. Naughton und M. M. Frodyma[1] ein Verfahren aus, das sich von der Pregl'schen Methode dadurch unterscheidet, daß man die durch Verbrennung in besonders gereinigtem Sauerstoff erhaltenen Produkte CO_2 und H_2O mit dem überschüssigen O_2 abpumpt und nacheinander durch Kohlensäure-Aceton-Gemisch bzw. flüssige Luft ausfriert. Die nach dem Auftauen in jeder der beiden Gefriertaschen auftretende Druckzunahme ergibt sofort die Menge an CO_2 bzw. H_2O, da die Apparatur durch Verbrennung reinster Substanzen geeicht wurde.

Bei N-haltigen Verbindungen werden die Verbrennungsgase vor ihren Eintritt in die Ausfriertaschen durch eine Abzweigung über erhitztes CuO und Cu geleitet.

Die bei der Verbrennung von 1—5 mg Substanz erhaltenen Analysenzahlen schwanken bei C um ± 0,29%, bei H um ± 0,05%. Für eine Bestimmung sind 16 min erforderlich, bei N-haltigen Produkten 23 min.

Die Apparatur ist für Serienbestimmung geeignet. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. W. Geilmann.

Mikromethoden zur raschen Bestimmung von C, H, S und Halogenen wurden von G. Ingram[2] sowie R. Belcher und G. Ingram[3] bereits veröffentlicht. In der vorliegenden Arbeit teilt Ingram[4] weitere auf die Fehlerquellen sich beziehende Beobachtungen und experimentelle Einzelheiten mit. Das Prinzip der raschen Verbrennung besteht darin, daß die stufenweise Verdampfung der Probe in der heißen Verbrennungszone mit Hilfe eines beweglichen Gasbrenners unter Benutzung eines O_2-Stroms mit 50 ml/min Geschwindigkeit erfolgt. Bei der C-H-Bestimmung werden Halogene und Schwefel durch erhitztes Ag entfernt, das sich am Schnabelende der Zone befindet, wo die Temperatur beträchtlich unterhalb 800° C liegt. Die Stickoxyde werden zwischen den H_2 0- und CO_2-Absorptionsröhren absorbiert. Die S-Bestimmung kann nach R. Belcher und C. E. Spooner[5] erfolgen. In Gegenwart von Halogen ist die gravimetrische Bestimmung durch Extraktion des Silbersulfates mit Wasser möglich.

Änderungen des O_2-Drucks führen zu niedrigen C-Werten. Die Ursachen dafür sind noch ungeklärt. Diese Fehlerquelle wird völlig behoben, wenn man vor den Strömungsmesser einen Pregl'schen Druckregulator schaltet. Eine andere Fehlerquelle bedeuten Druckänderungen in den Absorptionsröhren, wenn hoher Druck durch den schnellen Gasstrom verursacht wird und Angleichung an den atmosphärischen Druck erfolgt. Dadurch wird das Gleichgewicht des ganzen Systems gestört und es ergeben sich Schwankungen im Gewicht der Absorptionsröhren. Dies tritt nicht ein, wenn man die Gasgeschwindigkeit auf 4 ml/min reduziert und den Auslaßhahn der CO_2-Röhre eine Minute zuvor schließt. Nach der Abnahme und dem Abwischen der Röhren wird dann jeder Einlaßhahn zum Druckausgleich kurz geöffnet, bevor sie in die Waage gegeben werden.

Hinsichtlich der Entfernung der Stickoxyde leistet zwar das flüssige Absorptionsmittel von P. W. Elving und W. R. Elroy[6] gute Dienste, jedoch muß es nach 2—3 Analysen erneuert werden. Wesentlich wirksamer sind MnO_2-Granula bei

[1] Analytic. Chemistry **22**, 711 (1950).
[2] Analyst **73**, 548 (1948).
[3] Analytica Chimica Acta **4**, 118, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951).
[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 690 (1951).
[5] J. Chem. Soc. London **1943**, 313.
[6] Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **13**, 660 (1941).

Raumtemperatur[1], von denen eine Absorber-Füllung 50 Verbrennungen zuläßt. Nur MnO_2-Produkte von schwarzer Färbung sind geeignet; die braungefärbten neigen selbst nach Behandlung mit H_2SO_4 zur Absorption von CO_2. Nach kritischer Besprechung der Bestimmung von S und Halogenen wird kurz eine Apparatur erwähnt, die für diesen Zweck von BELCHER und SPOONER[2] empfohlen wurde. Die Verbrennungsröhre ist etwas von jener verschieden, die zur H-C-Bestimmung verwendet wird. Sie besteht aus durchsichtigem Quarz. Die rasche Verbrennung wird in einem O_2-Strom von 50 ml/min vorgenommen. Die im kühleren Teil der Röhre kondensierten S-Oxydationsprodukte lassen sich mittels einer eingesetzten Waschröhre bequem ausspülen. Schließlich werden die titrimetrischen Methoden besprochen, die zur Bestimmung der bei der Verbrennung gebildeten H_2SO_4 und der Halogene benutzt werden.

Die Schnellmikrobestimmung von Alkalimetallen in organischen Substanzen kann nach F. MARTIN[3] so ausgeführt werden, daß man im Pt-Schiffchen in einem O_2-Strom verbrennt, der etwas SO_2-Gas enthält. Durch die katalytische Wirkung des Platins bildet sich SO_3, das von den Alkalien in der zur Sulfatbildung erforderlichen Menge zurückgehalten wird. Das Alkalisulfat wird schließlich gewogen. Um den Sauerstoff mit SO_2 zu beladen, leitet man ihn durch eine mit gesättigter schwefliger Säure beschickte Waschflasche. Der Sauerstoff gelangt sodann in die Verbrennungsröhre aus Quarz von 20—25 cm Länge und 10—12 mm Durchmesser, in die am anderen Ende ein Quarzrohr von 5—6 mm Durchmesser 0,5—1,0 cm weit hineinragt und sonst die Öffnung freiläßt. Es ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Ein 6—7 cm langer Ofen bewegt sich automatisch mit einer Geschwindigkeit von 6—8 cm in 30 min und erhitzt die Röhre auf 500—800° C. Zur Ausführung einer Bestimmung breitet man 2—20 mg Probe (je nach Alkaligehalt) in dem etwa 10 mm langen Platinschiffchen aus, schiebt in die Verbrennungsröhre, setzt das Saugröhrchen ein und läßt den mit SO_2 beladenen Sauerstoff durchströmen. Dann bringt man den Ofen in Bewegung. Verbrennung und Bildung der Sulfate gehen von selbst vor sich. Am Rohrende kondensiert sich etwas Schwefelsäure, die aber gegen Schluß der Verbrennung wieder verschwindet. Man läßt noch reinen Sauerstoff 5 min durchstreichen, läßt das Schiffchen (im Exsiccator) auskühlen und wägt. Die Resultate stimmen mit den theoretischen Werten gut überein. Die Methode ist allgemeiner Anwendung fähig. Für andere Metalle, außer den Alkalien, gilt der Grundsatz, daß die Schlußtemperatur nicht die Zersetzungstemperatur der Sulfate erreichen darf. Flüchtige Metalle, wie Hg, As, lassen sich natürlich so nicht bestimmen.

H. FREYTAG.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Untersuchung von Kupferlegierungen auf Spuren von Quecksilber (bis zu 15 Mikrogramm) destillieren W. L. MILLER und L. E. WACHTER[4] das Quecksilber aus verdünnter Schwefelsäure nach Reduktion mit Zinn(II)-sulfat ab und titrieren nach Absorption in schwefelsaurer Permanganatlösung[5] mit tetrachlorkohlenstoffhaltiger Dithizon-Chloroformlösung. Für viel Edelmetall enthaltende Legierungen (bis zu 12 mg Silber stören aber nicht) ist die Methode nicht geeignet.

[1] Analytica Chimica Acta **4**. 118. 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951).
[2] J. Chem. Soc. London **1943**, 313.
[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 660 (1951).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1312 (1950).
[5] Vgl. N. S. KUZYATINA, Zavodskaja Labor. **8**, 174 (1939).

Ausführung: In den 500 ml-Kolben *D* (Abb. 1) gibt man 50 ml dest. Wasser sowie 11 ml konz. Schwefelsäure, stellt in Eiswasser und gibt 1—5 g der Probespäne, bei hoch blei- und zinnhaltigem Material 1 g, mit bis zu 15 μg Quecksilber zu. Nach Zusatz von 15 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd (bei 5 g Einwaage von 10 ml Wasser + 30 ml Perhydrol) läßt man mit einem Uhrglas bedeckt zunächst in kaltem Wasser, eventuell in Eiswasser, stehen und beläßt über Nacht in Wasser von Raumtemperatur, wonach höchstens ein weißer oder grauer Rückstand vorhanden sein soll. Nach Zusatz von neuen 5 ml Peroxyd erhitzt man vorsichtig zum Sieden, bis alles Peroxyd zersetzt ist, erhitzt bei unbedecktem Kolben weitere 15 min zum Sieden und bringt auf etwa 110 bzw. 130 ml bei trüben Lösungen. Dann schließt man an den Apparat an, gibt in das in kaltem Wasser stehende Auffanggefäß F 50 ml schwefelsaure Permanganatlösung (250 ml 1 : 10 verdünnte Schwefelsäure mit 250 ml 0,2 n Kaliumpermanganatlösung gemischt), läßt durch den Trichter langsam 20 ml Zinn(II)-sulfatlösung zufließen und wäscht mit 5 ml dest. Wasser nach. (Zur Herstellung der Zinnsulfatlösung löst man 50 g Zinn(II)-sulfat in 500 ml dest. Wasser, gibt 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zu, schüttelt um und läßt in gut verschlossener Flasche absitzen.) Man erhitzt zum Sieden, schließt den Hahn und destilliert je nach dem Trübungsgrad 60—80 ml ab, wobei das Kondensat *nahezu* siedend, aber ohne Dampfblasen zu bilden, sein soll. Nach Beendigung der Destillation öffnet man den Trichterhahn, kühlt das Destillat auf Raumtemperatur ab und gibt gesättigte schweflige Säure bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe und dann noch 5 Tropfen zu. Zu der in einen 250-ml-Scheidetrichter gebrachten Lösung setzt man aus einer Bürette etwa die Hälfte der erforderlichen Dithizonlösung zu, schüttelt 20 sec kräftig und läßt die Chloroformschicht nach dem Absetzen abfließen. Man wiederholt den Dithizonzusatz mit immer kleiner bemessenen Anteilen von 1,0—0,25 ml, bis Grünfärbung der Chloroformschicht den Endpunkt der Titration anzeigt. Man vermeide grelles Licht und den Zutritt von Luft zum Büretteninhalt zwischen den Titrationen. Wenn eine durch zu große Kupfermengen verursachte Rotfärbung nach der Titration des Quecksilbers keinen scharfen Endpunkt erkennen läßt, muß die Bestimmung wiederholt werden.

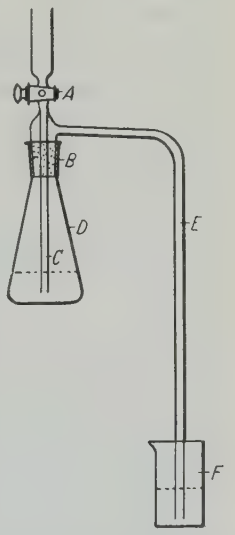


Abb. 1. Apparat zur Quecksilberbestimmung n. MILLER und WACHTER.

Zur Titerstellung setzt man zu 50 ml schwefelsaurer Permanganatlösung eine etwa dem titrierten Quecksilbergehalt entsprechende Menge Quecksilberstandardlösung, fügt 60 ml doppelt destilliertes Wasser zu und titriert wie beschrieben. Wenn weniger als 1 μg Quecksilber vorliegt, sättigt man die zu titrierende Lösung zunächst mit Chloroform, indem man sie mit einigen Millilitern davon schüttelt und den Überschuß ablaufen läßt. Zur Ausführung des Blindversuchs führt man den gesamten beschriebenen Arbeitsgang durch, gibt aber statt der Probe 1 g Kupfersulfat in den Destillierkolben. Zur Prüfung des Kupfersulfats ist ebenso zu verfahren, aber ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd.

Zur Herstellung der *Dithizon-Titrierlösung* löst man 12,0 g Dithizon in 500 ml destilliertem Tetrachlorkohlenstoff und verdünnt entsprechende Mengen dieser in einer dunklen Flasche im Dunkeln aufbewahrten Stammlösung mit destilliertem

Chloroform auf das Zehnfache. 1 ml dieser Titrierlösung entspricht etwa 1 μg Quecksilber. Die *Quecksilberstandardlösung* wird wie folgt bereitet: 0,250 g Quecksilber löst man in 30 ml konz. Salpetersäure und verdünnt mit dest. Wasser auf 500 ml. Von dieser Stammlösung, die im Milliliter 0,5 mg Quecksilber enthält, verdünnt man entsprechende Mengen je nach Bedarf so, daß 1 ml 1 oder 5 μg Quecksilber enthält. Die Stammlösung ist höchstens 1 Woche haltbar, die Standardlösung muß täglich frisch bereitet werden. — Die Methode ergibt meist etwas zu niedrige Resultate, bei 1 μg Quecksilber bis zu — 0,2 μg, bei 10—15 μg bis zu — 1,6 μg.

Magnesiumoxyd bestimmen P. Remy-Genneté und A. Ramuz[1] durch Destillieren mit ammoniumchloridhaltigem Wasser und Titration des überdestillierten und absorbierten Ammoniaks. Für die Fälle, wo neben dem Magnesiumoxyd hydrolysierbare Metallsalze zugegen sind, verwenden P. Remy-Genneté und Josette Bourhis[2] zur Vermeidung dieser Hydrolyse Methylalkohol als Lösungsmittel. Zu beachten ist dabei, daß wegen der geringen Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Methylalkohol der Destillierkolben größer als üblich sein muß (750 ml) und daß man von Zeit zu Zeit neuen, und zwar vorgewärmten Alkohol zulaufen lassen muß. Dies bedingt, daß der Destillierkolben mit einem mit Hahn versehenen Tropftrichter versehen sein muß. Kautschuk verursacht durch Absorption von Ammoniak Fehler, daher müssen alle Geräteteile durch Schliff verbunden werden und das notwendige Schütteln des starren Apparates muß durch Montieren desselben auf einer (Grignard-) Schüttelmaschine besorgt werden. Das Absorptionsgerät (nach Fresenius) ist gegen die Heizquelle abzuschirmen, da bei Erwärmung eine Reaktion zwischen der vorgelegten Säure und dem überdestillierten Alkohol eintreten würde. Das Destillat wird schließlich in eine große Porzellanschale gegeben und nach Zusatz von Wasser gegen Methylorange titriert. Schon eine geringe Menge zugesetztes Wasser läßt den Indicator wirksam werden.

Arbeitsweise: Man gibt in die Vorlage 100 ml 0,2 n Schwefelsäure und ein wenig Wasser und in den Destillierkolben 0,3 g — genau abgewogen — des zu untersuchenden Magnesiumoxyds. Dann gibt man durch den Tropftrichter 200 ml Methylalkohol, in dem etwa 5 g Ammoniumchlorid gelöst sind. Bei guter Kühlung destilliert man 3½ Std, wobei die Flüssigkeit völlig klar wird. (Auch bei vorher eintretendem Klarwerden muß weiterdestilliert werden.) Während des Destillierens läßt man 6mal je 100 ml Methylalkohol nachfließen, so daß im ganzen 800 ml Alkohol zur Verwendung kommen. A. Eichler.

Zur Schnellbestimmung von Calcium in Agglomerat benetzt man nach Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova[3] 0,5 g fein zermahlene Substanz in einer Pt-Schale mit Wasser, erwärmt 2—3 min lang mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) und danach mit 15 ml Flußsäure. Die nach Abkühlen ausfallenden Salze werden in 10 ml Salzsäure (1, 19) gelöst, die Lösung wird in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt und mit 150 ml heißem Wasser verdünnt. Man fügt dann bei Siedehitze vorsichtig Ammoniak bis zur Bildung von Eisenhydroxyd zu, fällt Calcium mit 100 ml heißer Ammoniumoxalatlösung und kocht weitere 10 min. Nach Abkühlen wird der Niederschlag durch doppelten Weißbandfilter filtriert, 6mal gewaschen und in 30 ml H_2SO_4 (1 : 3) gelöst. Die Lösung wird erwärmt und Ca durch Titration mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bestimmt. Bestimmungsdauer 1,5 Std. A. Trofimow.

[1] Bull. Soc. chim. France [5] **13**, 151 (1946).
[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 1163.
[3] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 362 (1949) [Russisch].

Für die colorimetrische Bestimmung von Chrom in Glas mittels Diphenylcarbazid haben A. Gottlieb und F. Hecht[1] nach eingehenden Studien folgende Vorschrift ausgearbeitet, die für Gläser von etwa 0,01% Chromgehalt gilt: 0,5 g des pulverisierten Glases werden mit Flußsäure-Schwefelsäure gelöst. Wenn die Flußsäure verjagt ist und Schwefelsäuredämpfe auftreten, nimmt man den abgekühlten Tiegelinhalt mit Wasser auf, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. In einem anderen 100 ml-Meßkolben versetzt man 20 oder 25 ml der Lösung mit 4 ml Phosphorsäure (1 : 2,) 1 ml 0,5%iger Eisen(II)-sulfatlösung, 5 ml 2%iger Silbernitratlösung und etwa 1 g Ammoniumpersulfat. Man erhitzt 3 min zum Sieden und setzt zur Reduktion des entstehenden Permanganats eine geringe Menge Natriumazid zu. Das Natriumazid muß vollständig zersetzt werden, da sonst beim Abkühlen eine weiße Trübung entsteht. Man verdünnt die abgekühlte Probe auf 100 ml, versetzt mit 1 ml Reagenslösung (1 g Diphenylcarbazid in 100 ml 96%igem Alkohol), rührt gut um und mißt die Extinktion im lichtelektrischen Colorimeter nach Lange unter Verwendung des Spektralfilters „Grün VG 9". Aus einer mit Lösungen entsprechenden Chromgehaltes aufgestellten Eichkurve wird der Chromgehalt abgelesen. Silber stört nach Beobachtung des Verfassers entgegen den Mitteilungen anderer Autoren die Bestimmung nicht. A. Eichler.

Die Bestimmung von Chlorid in Silicatgesteinen bauen P. K. Kuroda und E. B. Sandell[2] auf der an sich in der Biochemie bekannten Methode auf, das isolierte AgCl nach dem Lösen in Ammoniak in ein stabiles Ag-sulfidsol überzuführen, das photometriert wird.

Ausführung: 0,5 g der Probe (0,005—0,07% Cl) schmelzt man wie üblich mit 2,5 g Na_2CO_3. Die erkaltete Schmelze digeriert man mit etwa 20 ml Wasser, fügt 1—2 Tropfen Alkohol zur Reduktion von Manganat hinzu, filtriert durch ein chloridfrei gewaschenes Filter und wäscht, in kleinen Anteilen, mit insgesamt 75 ml heißem Wasser. Das erkaltete Filtrat mit der Waschflüssigkeit neutralisiert man sorgfältig durch Zugabe von 1 : 1 verdünnter Salpetersäure gegen Methylorange und versetzt mit einem Überschuß von 0,5 ml. Man gibt 2 ml 0,2 n $AgNO_3$-Lösung hinzu, erhitzt fast zum Sieden und läßt die Lösung über Nacht stehen. Den Niederschlag sammelt man in einem Jenaer 1G4-Tiegel, wäscht mit 5 2-ml-Portionen 0,02 n Salpetersäure aus, löst den Niederschlag in 2—3 ml 1 : 1 verdünntem Ammoniak und wäscht den Tiegel mit einigen Millilitern Wasser nach. Die Lösung überträgt man in einen 10 ml-Meßkolben, verdünnt auf 8 ml mit Wasser, versetzt mit 1 ml 0,01 m Lösung von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$, vermischt, füllt zur Marke auf, mischt erneut und mißt die Durchlässigkeit der Lösung mit einem Blaufilter (Wratten Nr. 47 C 5). Eine Eichkurve gewinnt man, indem man $AgNO_3$-Lösung, entsprechend 0,25, 0,50, 0,75 und 1,00 mg Ag in 10 ml-Meßkolben mit 2 ml des verdünnten Ammoniaks und 1 ml der Na_2S-Lösung versetzt und hiervon die Durchlässigkeit bestimmt. Die Blindprobe führt man mit 2,5 g Na_2CO_3 in gleicher Weise aus.

H. Freytag.

Zur Bestimmung von Quarz neben Silicaten vorwiegend in Industriestaub verwendet N. A. Talvitie[3] die von H. Hirsch und W. Dawihl[4] für Tone ausgearbeitete Phosphorsäuremethode, die darauf beruht, daß sich die Silicate in Phosphorsäure unter Bildung von Kieselsäure- und Metalloxydkomplexen vollständig lösen, während Quarz unlöslich zurückbleibt. Zum Unterschied von W. Steger[5], der

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 523 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1144 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 623 (1951).
[4] Ber. deutsch. keram. Ges. **13**, 54 (1932).
[5] Staub **20**, 20 (1943).

den Aufschluß mit Phosphorsäure im Platintiegel vornimmt, benützt der Verfasser 250 ml-Philippsbecher aus Borosilicatglas als Aufschlußgerät. Der Aufschluß wird auf einer Präzisionsheizplatte vorgenommen; wenn die Säure (25 ml 85%ige Orthophosphorsäure für 0,5 g Probe der Siebung 200 Maschen/Zoll) bei etwa 220° zu sieden beginnt (Bildung von Pyrophosphorsäure), erhitzt man noch genau 12 min, wobei man in Abständen von je 1 min 3 sec lang umschwenkt. Dann läßt man auf kalter Unterlage abkühlen, nachdem man zuvor den bedeckenden Trichter entfernt hat, und wäscht die Wandung mit 125 ml heißem Wasser ab. Nach Durchmischen gibt man 10 ml Fluorborsäurelösung zu, mischt, wäscht die Becherwandung mit 25 ml Wasser ab und läßt 1 Std stehen. Dann filtriert man durch ein dichtes, mit Filterschleim versehenes Papierfilter, wäscht erst mit (kaltem) Wasser, dann mit 1 : 9 verdünnter Salzsäure und schließlich noch 2mal mit Wasser aus. Der Rückstand (Quarz) wird geglüht, gewogen und dann in üblicher Weise durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

Zur Herstellung der Fluorborsäurelösung läßt man 450 g 48%ige Flußsäure unter Rühren in eine Mischung von 250 g krystallisierter Borsäure in 450 ml Wasser, die sich in einem Bakelit- oder Hartgummigefäß befindet, fließen; das Mischungsgefäß steht in Eiswasser. Die entstehende Reaktionswärme läßt die Borsäure in Lösung gehen, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur krystallisiert ein Teil der Borsäure wieder aus. Die fertige Lösung kann durch Glastrichter filtriert werden. Fluorborsäure verhindert die Koagulation von gallertartiger Kieselsäure, die sich immer in geringer Menge bildet, auf dem Filter.

Das vom Verfasser angegebene Verfahren ist besonders für die serienmäßige Bestimmung von Quarz in einer großen Zahl von Mineralien, Erzen, Tonen, Industriestauben usw. geeignet. Ein geringer Teil (1,6—2,6%) des Quarzes geht mit in Lösung; dieser Anteil wird in besonderem Versuch bestimmt. Korund und Siliciumcarbid werden nur in sehr geringem Maße angegriffen. Keramische Rohmaterialien (Tone) bereiten keine Schwierigkeiten, während hochgebrannte keramische Erzeugnisse falsche Resultate liefern. Dies ist einerseits auf die Bildung schwer löslicher Silicate vom Mullit- oder Sillimanittypus zurückzuführen, andererseits auf die Umwandlung von Quarz in die leichter lösliche Tridymit- und Cristobalitmodifikation. Feldspäte, Talkum, einige Hornblenden, Andalusit, Spodumen, Turmalin, Beryll, Topas und eine Reihe anderer Silicate werden nur in mehr oder minder unvollständigem Maße gelöst. Für gelegentliche Einzelbestimmungen ist nach Empfehlung des Verfassers das Verfahren von Steger vorzuziehen. Man erhitzt dazu 0,5 g der gesiebten Probe mit 25 ml Phosphorsäure im Platintiegel oder auch in einem anderen Gefäß rasch auf 250° C, hält 5—15 min auf dieser Temperatur, läßt auf 60° C abkühlen, verdünnt mit Wasser auf 200 ml, filtriert, glüht und wägt. A. Eichler.

Für die Bestimmung von Thorium in Monazitsand schlägt N. K. Dutt[1] ein Titrationsverfahren mit Natriumpyrophosphatlösung vor, das nach dem Prinzip der thermometrischen Titration durchgeführt wird[2]. Eine vorhergehende Trennung von Cerium, den seltenen Erden oder von Phosphorsäure ist nicht notwendig. Die Menge der seltenen Erden einschließlich Cerium, als Oxyde gerechnet, darf aber nicht mehr als das 10fache vom Thoriumoxyd betragen. Die Säurekonzentration soll etwa 1 n sein. Die thermometrische Titration mit Jodat führt, offenbar weil die Bildung von Thoriumjodat nur bei großem Jodat-Ionüberschuß vollständig ist, zu keinem brauchbaren Ergebnis.

[1] J. Indian Chem. Soc. **28**, 86 (1951).

[2] P. Dutoit und E. Grobet, J. de Chim. phys. **19**, 324, 331 (1924); vgl. diese Z. **66**, 43 (1925).

Zur *Durchführung der Bestimmung* zersetzt man 50 g Monazitsand mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure, kühlt ab, löst in eiskaltem Wasser, filtriert und verdünnt auf 1 l. 50 ml der Lösung versetzt man in einem DEWARgefäß mit 60 ml Wasser und 2 ml Salzsäure und titriert mit etwa 0,1 m Natriumpyrophosphatlösung. Bei Verwendung von 100 ml Analysenlösung ist auch die Menge des zugesetzten Wassers und der Salzsäure zu verdoppeln.

Bei der Absorptionsmethode zur Bestimmung des gebundenen (Konstitutions-) Wassers in Eisenerzen, welche organische Substanz oder Schwefelverbindungen enthalten, füllt J. BARON[1] das hintere Ende des Erhitzungsrohres mit einer Mischung von Blei(II)- und Blei(IV)-oxyd (1 : 1) sowie geglühtem Bimssteingrieß. Durch dieses Gemisch wird Wasserstoff oxydiert ($H_2 + PbO_2 = H_2O + PbO$), wodurch Minderbefunde an Wasser in Eisenspat, die auf Grund der Dissoziations- und Reaktionsgleichungen $FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$; $2\ FeO + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2$ auftreten könnten, vermieden werden. A. EICHLER.

Einfache Methoden zur colorimetrischen Bestimmung von Chrom, Nickel, Kobalt und Kupfer in Eisenerzen teilen J. AUBRY und G. LAPLACE[2] mit.

Für die Bestimmung von *Chrom* mit Diphenylcarbazid ist auf die Gegenwart von Vanadium Rücksicht zu nehmen, das die Verfasser als Oxinverbindung aus der schwach schwefelsauren Lösung ($p_H = 4$) mit Chloroform extrahieren. Hierdurch teilweise reduziertes Chrom wird mit Silbersalz und Persulfat reoxydiert, der Überschuß an Persulfat wird durch Kochen und Zusatz von Natriumazid beseitigt. Der Aufschluß erfolgt durch Schmelzen von 1 g Erz mit 10 g Natriumperoxyd im Nickeltiegel. Manganat und überschüssiges Peroxyd werden durch Kochen zerstört, das Filtrat wird mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht und die Kieselsäure abfiltriert.

Nickel wird aus der salzsauren Lösung des Erzes als Dimethylglyoximverbindung mit Chloroform extrahiert. Kobalt-, Aluminium- und Eisen(III)-Ion werden als Komplexsalze mit Ammoniumcitrat gebunden; das in die Chloroformlösung gehende Kupfer wird durch Waschen mit Ammoniak wieder daraus entfernt. Man oxydiert die salzsaure Lösung von 0,5 g Erz mit Bromwasser und verkocht dessen Überschuß. Dann fügt man Ammoniumcitratlösung zu, bis die Lösung braun wird ($p_H = 8$), und hierauf 5 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung. Mit 2mal 25 ml Chloroform schüttelt man aus, wäscht die Chloroformlösung mit ammoniakhaltigem Wasser und schüttelt nunmehr das Nickel aus dem Chloroform mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure aus. In dieser Lösung wird das Nickel nach üblichem Verfahren colorimetrisch mit Dimethylglyoxim bestimmt.

Für die *Kobalt*bestimmung dient als Grundlage die Rotfärbung mit Nitroso-R-Salz, das die Verfasser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf R-Salz selbst herstellen. Die Hauptmenge des Eisens wird durch Ausäthern entfernt, vom Rest sowie von Nickel, Kupfer und Chrom wird durch Extraktion des Kobaltammoniumthiocyanatkomplexes mit einer Mischung von 35% Amylalkohol und 65% Äthyläther getrennt. Zur Analyse raucht man 1 g des Erzes mit 2 ml 70%iger Perchlorsäure und 5 ml Flußsäure zur Trockene ab, nimmt mit 5 ml Perchlorsäure auf und erhitzt, bis keine Perchlorsäuredämpfe mehr entweichen. Den Rückstand löst man in 50 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure und extrahiert 3mal mit je 50 ml salzsäuregesättigtem Äther. Aus der wäßrigen Phase verjagt man den Äther, neutralisiert mit Ammoniak, säuert eben wieder an und fügt festes Ammoniumthiocyanat zu, bis die Lösung davon über 25% enthält. Dann gibt man Ammoniumcitrat zu, bis

[1] Chim. anal. **33**, 92 (1951).

[2] Bull. Soc. chim. France **1951**, 204.

die durch Eisen verursachte Rotfärbung verschwunden ist, und schüttelt aus der Lösung, die nun einen p_H-Wert von etwa 3,5 hat, das Kobalt 3mal mit der angegebenen Amylalkohol-Äthermischung aus. Durch 2maliges Ausschütteln mit je 20 ml 2 n Ammoniak bringt man das Kobalt daraus wieder in wäßrige Lösung, dampft zur Trockene und zerstört das Thiocyanat-Ion mit 1 : 1 verdünnter Salpetersäure. In der mit Wasser nunmehr erhaltenen Lösung bestimmt man das Kobalt photometrisch nach Young[1] mit Nitroso-R-Salz.

Kupfer bestimmen die Verfasser mit Diäthyldithiocarbamat nach Entfernen der Hauptmenge des Eisens durch Extraktion mit Amylacetat. Dieses Lösungsmittel ist dem Äthyl- und Isopropyläther vorzuziehen, da Kupfer in diesen nach Wells[2] ebenfalls etwas löslich ist. Der durch die Nickel-Färbung verursachte Fehler wird durch Aufstellung einer besonderen Eichkurve von Nickel-Ion mit Diäthyldithiocarbamat (mit 5, 10, 20 und 30 μg Nickel) eliminiert. 0,5 g Erz werden mit 5 ml 70%iger Perchlorsäure und 2 ml Flußsäure aufgeschlossen und abgeraucht, der Rückstand nochmals mit 5 ml Perchlorsäure abgeraucht und zur vollständigen Zerstörung aller Perchlorate auf 400° erhitzt. Die durch Aufnehmen mit 25 ml konzentrierter Salzsäure erhaltene Lösung extrahiert man 2mal mit je 25 ml Amylacetat, verdampft aus der wäßrigen Phase den Amylacetatrest und bringt auf 500 ml. Einen aliquoten Teil der Lösung versetzt man mit 5 ml Ammoniumcitratlösung, bringt mit konzentriertem Ammoniak auf p_H 9 und setzt 1 ml einer frisch bereiteten 1%igen wäßrigen Diäthyldithiocarbamatlösung zu. Nach Extrahieren mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff vergleicht man mit Lösungen bekannten Gehaltes, für die man bei monochromatischem Licht von 430 mμ eine Eichkurve gegen Tetrachlorkohlenstoff als Blindlösung aufgestellt hat. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Quecksilber in Weizen, der mit quecksilberhaltigen Saatbeizmitteln behandelt ist, zersetzt H. J. McCoach[3] die organische Substanz mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure und ermittelt in der Lösung den Quecksilbergehalt spektralphotometrisch mit Dithizon[4].

2 g Weizen werden mit 6 ml konz. H_2SO_4 und 9 ml konz. HNO_3 in einem, wie üblich, abgeschmolzenen starkwandigen Verbrennungsrohr mittels eines Metallblockes in ½ Std bis auf 150° erhitzt. (Die zunächst etwa 32 cm langen Rohre von 19 mm innerem Durchmesser lassen sich mehrmals verwenden.) Um die Hauptmenge der nitrosen Gase zu entfernen, läßt man erkalten, kühlt weiter 10 min mit Trockeneis-Alkohol, verjagt die Flüssigkeit aus der Capillarenspitze, öffnet diese mit der Flamme und schüttelt das Rohr in heißem Wasser. Nach dem Abschmelzen der Capillare erhitzt man 2 Std auf 250°, öffnet dann wie vorher und sprengt die Spitze ab. Mit Hilfe eines feinen Luftstromes vertreibt man die Stickoxyde. Die mit konz. NH_3- und Thymolblau auf p_H 1 eingestellte Lösung (nicht überhitzen!) wird in einem Scheidetrichter 1 min mit 25,0 ml Dithizonlösung (etwa 25 mg gereinigtes Dithizon/100 ml Tetrachlorkohlenstoff) geschüttelt. Um den Dithizonüberschuß zu entfernen, schüttelt man die Tetra-Schicht 3mal 1 min mit je 50 ml 9 n NH_3-Lösung. Man filtriert dann zur Klärung durch ein Papierfilter und ermittelt die optische Dichte bei 4900 Å. Zur Bereitung der Bezugslösung behandelt man 25 ml Dithizonlösung gleichzeitig in derselben Weise. Die Eichkurve, die man entsprechend durch Extraktion von wäßrigen $Hg(NO_3)_2$-Lösungen unter Verwendung derselben Reagenzien herstellt, verläuft von 0—100 μg linear. H. Mesech.

---

[1] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 474 (1946); vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).
[2] Analyst **73**, 671 (1948).
[3] New Zealand J. Sci. Technol. Sect A. **31**, **25** (1950).
[4] Vgl. F. L. Kozelka, Analytic. Chemistry **19**, 494 (1947).

Aus dem Institut für gerichtliche und soziale Medizin der Freien Universität Berlin
(Direktor: Prof. Dr. med. V. Müller-Hess).

Eine neue Schnellmethode zur Untersuchung von Urin auf Opiate und deren Derivate.

Von
Ernst Vidic.

(Eingegangen am 9. November 1951.)

Infolge der im hiesigen Institut notwendig gewordenen, sehr häufigen Urinkontrollen einer sehr erheblichen Zahl von betäubungsmittelsüchtigen und suchtverdächtigen Personen sah sich der Verfasser vor die Aufgabe gestellt, nach Möglichkeit Schnellmethoden zu einer raschen orientierenden Vorprüfung anzuwenden. Das Streben richtete sich zunächst darauf, solche Kurzverfahren anzuwenden bzw. neu zu entwickeln, welche zumindest ein eindeutiges und zuverlässiges Urteil darüber gestatten, ob eine Urinprobe von einer weiteren gründlichen Untersuchung ausgeschlossen, d. h. ob schon auf Grund der Vorprobe ein negativer Befund erhoben werden kann.

Von einem in diesem Sinne brauchbaren Kurzverfahren muß erwartet werden, daß es vor allem einen genügend hohen Grad von Empfindlichkeit besitzt und dadurch einen sicheren Hinweis auch auf jene geringen Gehalte an Suchtmitteln zu erbringen vermag, die insbesondere bei den laufenden Urinkontrollen suchtverdächtiger Personen am häufigsten anzutreffen sind, da die zu den Kontrolluntersuchungen vorgeladenen Personen alle erdenklichen Mittel anwenden, um den Opiatgehalt in der Urinprobe möglichst herabzudrücken oder auch durch andere Arzneistoffe zu verdecken.

Erst in zweiter Linie ist von einem in der Hauptsache als rasche Vorprobe anzuwendenden Verfahren eine möglichst spezifische Anzeige zu fordern. Diese kann zugunsten der Empfindlichkeit etwas zurücktreten, da ja bei positivem Ausfall der Vorprobe bei allen wichtigen Entscheidungen und in Zweifelsfällen eine genaue Identifizierung nach den bekannten mikroanalytischen Verfahren (Mikrosublimation, Mikroschmelzpunkt, Mikrokrystallfällung, Farbreaktion usw.) erfolgen muß.

Als Hauptaufgabe wurde von der Schnellmethode daher verlangt, daß diese, bei einfacher Durchführung, in kurzer Zeit die Entscheidung ermöglicht, ob eine Urinprobe als unverdächtig bezeichnet werden kann. Wichtig war ferner die Forderung, daß für die Voruntersuchung eine möglichst geringe Urinmenge benötigt wird, da erfahrungsgemäß nur beschränkte Urinmengen zur Verfügung stehen und der Hauptanteil

des Urins für die gegebenenfalls erforderlichen Identifizierungsreaktionen zurückbehalten werden muß. Bei einer täglichen Untersuchung von 15 bis 20 und auch noch mehr Urinproben auf Opiate, synthetische Analgetica, Weckamine und Barbitursäuren war durch die Anwendung des Ausschließungsverfahrens durch geeignete Kurzverfahren eine bedeutende Arbeitsersparnis zu erwarten.

Für den Nachweis von Polamidon und Dolantin wurde vom Verfasser[6] bereits ein rasch durchführbares Verfahren angegeben, welches auf den von Cronheim und Ware[1] untersuchten Reaktionen mit Sulfophthaleinen beruht. Neuerdings wurde dieses Verfahren auch zum Nachweis des Cliradons der *Ciba* (1-Methyl-4-[m-oxyphenyl]-piperidin-4-äthylketon-hydrochlorid) angewendet[7], worüber an anderer Stelle noch berichtet werden wird.

Da auch kürzlich[7] über eine Methode zur Steigerung der Empfindlichkeit des Pervitin-Nachweises von Griebel[5] referiert wurde, ergibt sich, wenn man von der Schnellmethode zur Bestimmung von Morphin nach Deckert[2, 3] absieht, noch für die übrigen gebräuchlichsten Opiate und evtl. auch Cocain eine Lücke, die durch ein einfaches Kurzverfahren auszufüllen wäre. Durch systematische Versuche gelang es, auch für diese Stoffe eine rasch durchführbare Vorprüfung zu entwickeln, der gleichzeitig auch ein recht hoher spezifischer Wert beigemessen werden kann.

I. Anwendbarkeit der nephelometrischen Morphinbestimmung nach Deckert für den Opiatnachweis.

Dieses Schnellverfahren beruht darauf, daß das aus dem Urin in bicarbonatalkalischer Lösung durch Äthylacetat als Base extrahierte Morphin aus salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdat und Ammoniumvanadat in Form einer feindispersen, schwerlöslichen Molybdän-Vanadinsäureverbindung ausgefällt wird. Die Intensität der Trübung kann zur quantitativen Morphinbestimmung verwertet werden.

Da diese Fällungsreaktion nicht als genügend spezifisch betrachtet werden kann, wurde sie größtenteils nur als Vorprobe gewertet. Sie wurde von mir[6] in der etwas modifizierten Ausführung, gemäß der ersten Veröffentlichung[2] von Deckert, angewendet. Hierbei wurde besonderes Gewicht auf eine möglichst vollständige „Stufenfällung" der Störsubstanzen durch das Ammoniummolybdat gelegt. Wenn es sich um eine vorwiegend qualitative Aussage über einen Morphingehalt oder eine Vorprobe handelt, ist diese Ausführungsform, schon wegen der geringeren Urinmenge (10 ml), die hierfür ausreichend ist, der in einer späteren Veröffentlichung[3] wiedergegebenen Arbeitsweise mit 25 ml Urin vorzuziehen, wenn auch die letztere zweifellos für eine quantitative Bestimmung günstigere Bedingungen herbeiführt. Die unverdünnte

Extraktlösung ist bei der ersten Ausführungsform konzentrierter, so daß zudem eine empfindlichere Anzeige erfolgt. Die Möglichkeit, daß sogenannte Normal-Urine, die frei sind von Morphin und anderen Arzneistoffen, bei sachgemäßer Vorfällung mit dem Ammoniummolybdat, später mit Vanadat Trübungen geben, muß nach einer langen praktischen Erfahrung als sehr gering bezeichnet werden.

Die Nachweisgrenze der zweiten Ausführungsform wird von Deckert, anscheinend irrtümlich, etwas zu niedrig angegeben, da ja Differenztrübungswerte entsprechend 8 μg Morphin je 1 ml der Trüblösung nicht 8 μg, sondern ca. 12 μg Morphin je 10 ml Urin entsprechen, wenn man die vorher mit ca. 65% angeführte Ausbeute des Ausschüttelungsprozesses berücksichtigt.

Was nun die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Anzeige der Opiate und des Cocains anbelangt, so herrscht darüber eine etwas uneinheitliche Auffassung. Während Deckert in seiner ersten Arbeit zu dem Ergebnis kommt, daß bis auf Dilaudid und ebenfalls Dicodid die übrigen „morphinverwandten" Alkaloide kaum in wenigen Millilitern Urin nach seinem Verfahren nachweisbar sind, nennt er in der zweiten Veröffentlichung nur noch Dilaudid und Morphin bei einer Verdünnung auf 10^{-4} als nachweisbar. Dicodid soll ebenso wie auch Cocain und Acedicon bei dieser Konzentration bereits weitgehend durch die Stufenfällung mit Molybdänsäure entfernt werden, während Codein und Eukodal sowohl von Molybdänsäure als auch durch zusätzliche Vanadinsäure nur noch sehr unvollkommen gefällt werden.

Demgegenüber sollen nach späteren Versuchen von A. W. Forst und R. Deininger[4] Codein, Eukodal, Acedicon und Dolantin nach Zufuhr therapeutischer Dosen im 12-Std-Harn nach Deckert positive Befunde ergeben haben.

Auf Grund eigener umfangreicher Erfahrungen und Versuche konnte die Beobachtung gemacht werden, daß bei der Stufenfällung der Opiate mit Molybdänsäure zumeist erhebliche Verzögerungen bzw. Störungen auftreten. Diese konnten mit den gleichzeitig aus dem Urin mitextrahierten, in der Extraktlösung vorhandenen Verunreinigungen in Zusammenhang gebracht werden, da sie bei den reinen wäßrigen Lösungen der Alkaloide kaum zu beobachten sind.

Deckert hat nun die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen mit Molybdänsäure einerseits und Molybdän-Vanadinsäure andererseits nur in reiner wäßriger Lösung untersucht (vgl. die Tab. 1 seiner zweiten Arbeit), so daß auch von diesem Standpunkt aus eine Überprüfung der Verhältnisse mit verschiedenen Normal-Urinen angebracht schien. Arzneimittelfreien Urinen wurden daher abgestufte Mengen von Opiaten zugesetzt und dann die in den unverdünnten Extraktlösungen aus 10 ml Urin gebildeten Trübungen verzeichnet. Die Ergebnisse dieser Modellversuche sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. *Extraktlösung (0,7 ml) 30 min nach Zusatz von Molybdän-Vanadinsäure.*

Alkaloid	Menge des Alkaloids in 10 ml Urin			
	30 µg	50 µg	75 µg	100 µg
	entspricht Konzentration in 1 ml Extraktlösung*			
	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	$9{,}3 \cdot 10^{-5}$
Eukodal hydrochlor. . . .	klar	klar	klar	schwache Opalescenz
Dicodid hydrochlor. . . .	,,	,,	geringe Opalesc.	sehr schwach trüb
Codein phosph.	,,	,,	klar	sehr schwach trüb
Acedicon hydrochlor. . . .	,,	,,	,,	rasch schwache Trübung 30 min: deutl. trüb
Cocain hydrochl.	,,	,,	,,	klar
Narcotin hydrochl.	,,	,, **	,, **	,, **
Papaverin hydrochl. . . .	,,	,,	,,	,,

* Unter Berücksichtigung einer Ausbeute von rund 65% bei einmaliger Ausschüttelung.

** Bei unvollständiger Fällung mit Molybdat tritt nach Zusatz von Vanadat rasch Trübung ein.

Dilaudid verhielt sich bei der Untersuchung ähnlich wie Morphin, doch trat das Trübungsmaximum etwa 10—20 min später auf und war auch durchweg etwas schwächer als bei den Morphintrübungen.

Wichtig war das Verhalten der Alkaloide bei der Vorfällung mit Molybdänsäure, welche ja nach der Vorschrift bei etwa doppelter Alkaloidkonzentration (0,25 ml Wasser + 1 Tropfen Salpetersäure + 1 Tropfen Ammoniummolybdatlösung) stattfindet.

Mit Ausnahme des Narcotins und Papaverins waren unterhalb 75 µg je 10 ml Urin, entsprechend einer Konzentration in der Extraktlösung von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, kaum merkliche Trübungen wahrzunehmen. Dagegen wurden oberhalb dieser Konzentration bis zu $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ bei Dicodid, Codein und Acedicon, nicht aber bei Eukodal und Cocain, schwache Fällungen beobachtet.

Im Gegensatz zu den Ermittlungen von Deckert, die mit reinen Lösungen vorgenommen wurden, traten also bei Konzentrationen von 10^{-4} und darunter bei Dicodid, Acedicon und Cocain keine merklichen Trübungen ein, was wohl durch die Anwesenheit der aus dem Urin extrahierten Stoffe bedingt sein kann.

Die unter 75 µg je 10 ml Urin mit Molybdänsäure nicht merklich reagierenden Alkaloide gaben, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, auch keine schwerer löslichen Vanadinsäure-Molybdänsäure-Verbindungen, so daß

sie unterhalb dieser Konzentration durch die Deckertsche Methode, bis auf die etwas größere Empfindlichkeit des Dicodids, nicht erfaßt werden.

Die bei den Alkaloidgehalten über 75 μg je 10 ml Urin mit Vanadin- und Molybdänsäure entstehenden Trübungen sind nur geringfügig und von dem erreichten Grad der Stufenfällung mit Molybdänsäure abhängig. Ihr Auftreten ist daher als unsicher anzusehen.

Narcotin und Papaverin gehören zwar nicht zu den eigentlichen Suchtmitteln, kommen jedoch in manchen Arzneimitteln vor und könnten daher u. U. andere Opiate vortäuschen. Sie werden leichter durch die Vorfällung mit Molybdänsäure abgeschieden und durch die Mikrofiltration abgetrennt, so daß nach Vanadatzusatz negative Befunde erhalten werden.

Im Endergebnis ist daher festzustellen, daß die untersuchten Alkaloide, mit Ausnahme von Morphin und Dilaudid, gerade in jenen geringeren Konzentrationen, welche für die Urinkontrollen Suchtverdächtiger am wichtigsten sind, nach Deckert nicht angezeigt werden. Die Anzeige höherer Gehalte ist als unsicher zu werten.

Diese Ergebnisse konnten bei der Untersuchung einer großen Zahl von Urinproben opiatsüchtiger Personen wiederholt bestätigt werden.

II. Entwicklung eines neuen Schnellverfahrens zum Nachweis von Opiaten und deren Derivaten sowie des Cocains.

A. Versuchsdurchführung.

Zur raschen Anzeige geringster Alkaloidgehalte schien, den aufgestellten Forderungen entsprechend, die Anwendung einer Trübungsreaktion mit einem der bekannten Alkaloidfällungsmittel immer noch am aussichtsreichsten. Es waren hierbei die bereits gegebenen Richtlinien zu berücksichtigen, und es galt, unter den vielen möglichen Fällungsmitteln dasjenige herauszufinden, welches unter optimalen Bedingungen neben einer großen Empfindlichkeit doch auch eine nicht zu geringe Spezifität erwarten ließ. Die große Zahl der unter den verschiedensten Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen durchgeführten Vorversuche kann hier nicht wiedergegeben werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß auch die von A. W. Forst und R. Deininger[4] empfohlene Silicowolframsäure (Godeffroys Reagens) geprüft wurde. Ebenso wie auch andere Alkaloidfällungsmittel, wie z. B. Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Kaliumwismutjodid, war dieses auf viele Alkaloide empfindlich ansprechende Reagens für die spezielle Anzeige der hier in Betracht kommenden Opiate doch zu wenig spezifisch. Außerdem ergaben sich dadurch erhebliche Schwierigkeiten, daß die mit den Alkaloiden sehr empfindlich reagierenden Fällungsmittel in den meisten Fällen auch schon mit den aus arzneimittelfreien Urinen extrahierten basischen Stoffen Trübungen gaben, wodurch

natürlich die Sicherheit der Anzeige geringster Opiatmengen in Frage gestellt wird. Wurden solche Reagenzien gewählt, welche unter allen Bedingungen mit einer größeren Zahl von Normal-Urinen einwandfreie Blindproben gaben, dann war wiederum die Empfindlichkeit der Opiatanzeige zu gering.

Bei der Fortführung der Versuche wurde schließlich gefunden, daß die übliche 0,1 n Jodlösung das am besten geeignete Reagens darstellen dürfte. Allerdings zeigte es sich, daß das in der Jodlösung enthaltene Kaliumjodid auf die Perjodide mancher Opiate lösend wirkt, so daß bei geringen Gehalten keine Fällungen entstehen. Es wurde daher ein wenig Bromwasser zugesetzt, um das Kaliumjodid unschädlich zu machen. Diese Maßnahme hatte den gewünschten Erfolg und ermöglichte schließlich noch eine Differenzierung einzelner Opiate. Das Brom geht auch für sich allein mit manchen Stoffen schwer lösliche Verbindungen ein, und dessen Zusatz vor der Jodlösung vermag daher weitere Unterscheidungsmöglichkeiten zu bieten.

Zur Entfernung von Störsubstanzen erwies sich die Anwendung einer Stufenfällung, ähnlich wie bei der Methode von Deckert, als sehr vorteilhaft, und es wurde daher das Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung beibehalten, da dieses, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, auf die nachzuweisenden Alkaloide bei den in Betracht kommenden Konzentrationen nicht fällend wirkt. Da aber die Extrakte von normalen Urinen in der salpetersauren Lösung auch mit dem Jodreagens vielfach wieder schwache Trübungen gaben, bedeutete es einen Fortschritt, als festgestellt wurde, daß die Trübungen in schwach essigsaurem Medium (bei Gegenwart von Acetat) nicht mehr auftreten und bei einer sehr großen Zahl von alkaloidfreien Urinen nunmehr ganz einwandfreie Blindproben erhalten werden konnten. Auf diesen Umstand mußte gerade bei der Erfassung der geringsten Alkaloidspuren größter Wert gelegt werden, da dadurch Unsicherheiten ausgeschaltet und unnötige Nachuntersuchungen bei verdächtigen Befunden vermieden werden.

Durch die Einstellung des sehr geringen Aciditätsgrades und die Ermittlung sonstiger optimaler Bedingungen bei der Durchführung der sogenannten Halogenprobe wurden erfreulicherweise die Reaktionen mit den Opiumalkaloiden am wenigsten in ihrer Empfindlichkeit betroffen. Unter den gebräuchlichsten Medikamenten fand sich bisher kaum eines, welches ähnliche Reaktionen gibt wie die untersuchten Suchtmittel.

B. Arbeitsvorschrift zur Ausführung des Schnellverfahrens.

Aus Gründen der Arbeitsersparnis war es zweckmäßig, die Halogenprobe in ihrem ersten Teil mit der Durchführung der Deckertschen Methode zu koppeln. Man kann dann die Endreaktionen unmittelbar hintereinander durchführen und mit einem minimalen Mehraufwand an

Zeit und Arbeit gleichzeitig zwei Vorprüfungen ausführen, wobei das ganze Gebiet der Opiate und ihrer Derivate zuverlässig erfaßt wird.

Die folgende Arbeitsvorschrift basiert auf den im Verlauf von vielen Monaten bei den Urinkontrollen süchtiger Personen gesammelten Erfahrungen, wobei positive Befunde jeweils durch die bekannten Identifizierungsverfahren überprüft wurden.

Von der klaren Urinprobe, die zweckmäßig durch Ausäthern bei schwach saurer Reaktion gereinigt wird, werden 30 ml mit annähernd 1 g Natriumbicarbonat alkalisiert und kurz aufgekocht. Nach Abkühlung wird mit 60 ml Äthylacetat 1 min gut geschüttelt und der Urin abgetrennt. Der Äthylacetatauszug wird nach Filtration durch ein trockenes Filter in einem Fraktionierkölbchen bis auf wenige Milliliter abdestilliert und dieser Rest des Auszuges in ein kleines Glasschälchen (4—5 cm Durchmesser) übergeführt, wobei das Kölbchen zweimal mit wenig Äthylacetat nachgespült wird. Nun wird auf dem Wasserbade abgedampft und das Schälchen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels noch ca. 15 min auf dem Wasserbade belassen. Zu dem in dem Schälchen befindlichen Rückstand fügt man nun 0,75 ml dest. Wasser sowie 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (1,15) hinzu und bringt den Rückstand damit in Lösung. Man wartet einige Minuten, setzt dann auf einmal 3 Tropfen der 10%igen Ammoniummolybdatlösung zu und beobachtet das Auftreten eines Niederschlages unter Zuhilfenahme einer Lupe. Es ist darauf zu achten, daß alle durch Molybdat fällbaren Stoffe möglichst vollständig abgeschieden und nachher durch die Mikrofiltration abgetrennt werden. Dazu ist es oft (wenn der Urin noch andere Arzneistoffe enthält) notwendig, evtl. noch mehrere Tropfen der Molybdatlösung zuzusetzen. Beschaffenheit und Menge des Niederschlages, sowie die Geschwindigkeit der Fällung werden vermerkt. Schälchen und Filter werden nun erst mit 0,60 ml, dann noch mit 0,25 ml dest. Wasser nachgewaschen. Das Filtrat muß klar sein und darf auch nach einigen Minuten keine Trübung erfahren. Das klare Filtrat wird gut durchgemischt und nun möglichst gleichmäßig auf 3 gleiche, kleine Reagensgläschen aufgeteilt.

Der Inhalt des *ersten* Röhrchens wird zur Vornahme der Deckertschen Probe verwendet, indem 2 Tropfen Ammoniumvanadatlösung zugesetzt werden.

Die Lösung im *zweiten* Gläschen wird durch Zusatz von 0,05 ml 25%igem Ammoniak alkalisch gemacht und sodann mit 0,07 ml 30%iger Essigsäure wieder schwach angesäuert. Darauf folgt der Zusatz von 0,05 ml (1 großer Tropfen) einer 0,1 n Jodlösung (mit 2 g Kaliumjodid je 100 ml Lösung), worauf sofort umgeschüttelt wird.

Das *dritte* Gläschen wird ebenso wie das zweite erst mit Ammoniak, dann mit Essigsäure versetzt und danach werden 0,05 ml einer Brom-Bromkaliumlösung hinzugefügt, die durch Mischen von 1 Vol.-Teil gesättigtem Bromwasser mit 2 Vol.-Teilen einer 10%igen Kaliumbromidlösung bereitet wurde*. Man beobachtet nun 1 min lang, ob Opalescenz oder Trübung auftritt und fügt nach dieser Zeit wieder 0,05 ml der Jodlösung hinzu.

Sofort nach dem Jodzusatz achtet man darauf, ob eine braune bis dunkelbraune Färbung bzw. Trübung entsteht. Langsam auftretende, helle Opalescenzen sind ohne Bedeutung. Bildet sich eine braune Trübung, so wird nach 30 min, 2—3 Std und nach ruhigem Stehen des offenen Gläschens über Nacht (12—16 Std) nochmals beobachtet. Die Bildung eines rötlichbraunen Belages nach 12 Std, welcher am besten von unten her gegen eine Glühbirne wahrzunehmen ist, hat für die Sicherheit in der Beurteilung des Befundes erhebliche Bedeutung.

* Das Reagens wird etwa einmal in der Woche frisch hergestellt und in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Urinproben, welche frei von Opiumalkaloiden und anderen Suchtmitteln oder Arzneistoffen sind, ergeben nach dem Jodzusatz, auch nach vorheriger Bromzugabe, keinerlei Trübung, sie bleiben zumindest einige Minuten völlig klar. Erst ganz allmählich bildet sich manchmal eine helle Opalescenz, die jedoch bestens und deutlich von den wesentlich stärkeren und dunkleren Trübungen, die durch Opiate verursacht werden, zu unterscheiden ist.

Die Vereinigung der Untersuchung nach Deckert mit der Halogenprobe hat auch noch den Vorteil, daß das Mikrofilter durch Anwendung größerer Waschwassermengen, weit besser ausgewaschen wird, so daß kaum noch Verluste an Alkaloiden entstehen. Dadurch wird ein schon von Deckert selbst festgestellter Nachteil seiner ersten Arbeitsvorschrift behoben.

Steht eine ausreichende Urinmenge zur Verfügung, so kann auch die zweite von Deckert angegebene Arbeitsvorschrift, für die 25 ml Urin benötigt werden, ebensogut mit der Durchführung der Halogenprobe vereinigt werden, wobei dann durch die optische Messung des Trübungsgrades gleichzeitig eine quantitative Morphinbestimmung ermöglicht wird. Man untersucht in diesem Falle sinngemäß 45 ml Urin und verwendet zum Lösen des Extraktrückstandes insgesamt 3,35 ml Wasser (2,2 + 2.0,5 + 0,15). Von dem Filtrat werden dann zweimal 0,6 ml des Filtrates für die Halogenprobe abpipettiert.

Für eine allgemeine Orientierung über die Anwesenheit von Opiumalkaloiden genügt auch die Anwendung von nur 20 ml Urin, da diese Alkaloide, mit Ausnahme von Morphin und Dilaudid, wie weiter unten dargelegt wird, schon durch die einfache Halogenprobe, d. h. durch die Reaktion mit beiden Halogenen zugleich, sicher angezeigt werden.

Sieht man von der nicht unbedingt notwendigen längeren Beobachtung der durch die Perjodide gebildeten Trübungen ab, dann beansprucht die Durchführung der Halogenmethode, gemeinsam mit der Prüfung nach Deckert, eine Zeitdauer von rund 45 min, wobei jedoch viele Prüfungen rasch hintereinander serienmäßig vorgenommen werden können. Sind flüchtige Störsubstanzen, wie Nicotin, nicht in Betracht zu ziehen, dann kann infolge des Wegfallens des Erhitzens des Extraktrückstandes auf dem Wasserbade die Dauer des Nachweises auf etwa 30 min herabgedrückt werden.

C. Die Reaktion der einzelnen Opiate sowie des Cocains.

1. Morphin.

Reihenversuche mit 20, 30, 50, 75 und 100 μg je 10 ml Urin haben ergeben, daß Morphin in diesen Konzentrationen weder mit Jodlösung allein noch mit Jod- und Bromlösung zusammen irgendeine Trübung oder charakteristische Verfärbung gibt. Die Reaktionsflüssigkeiten sind klar und weisen nur die dem Jodgehalt zukommenden braungelben Färbungen auf. Mit Bromlösung allein entsteht gleichfalls keine Opalescenz.

Diese auf Grund von Modellversuchen erhaltenen Resultate wurden durch Untersuchungen morphinhaltiger Harne süchtiger sowie kranker, mit Morphin allein behandelter Personen bestätigt gefunden. Morphin wird demnach bei den in Betracht kommenden Gehalten im Urin durch die Halogenprobe *nicht* angezeigt.

2. Dilaudid (Dihydromorphinon-hydrochlorid).

Tabelle 2. *Reaktionen bei verschiedenen Dilaudidgehalten im Urin.*

Dilaudidgehalt in 10 ml Urin in μg	Jodlösung allein	Bromreagens allein	Brom- + Jodreagens
30	braungelb, klar; nach 12 Std wenig gelbe Flocken	keine Reaktion	braungelb klar
50	braungelb, klar; 2 Std *geringer* rötl. brauner, flock. Ndschl.; 12 Std: Ndschl. deutl. stärker	Desgleichen	braungelb klar
75	wie obenstehend, jedoch stärkerer Ndschl.	,,	braungelb klar
100	braungelb, klar; nach 30 min bereits deutl. rotbr., flockige Trübung. 12 Std: starke rötl. braune Trübung	,,	braungelb Spur trüb

Dilaudid wird also ebensowenig wie Morphin durch die gleichzeitige Einwirkung von Brom- und Jodlösung gefällt. Dagegen bewirkt Jodlösung allein eine bei geringen Gehalten sehr langsame und schwache, bei höheren Dilaudidgehalten raschere und stärkere Ausscheidung eines rötlichbraunen flockigen Niederschlages, welcher besonders gut nach dem Stehen über Nacht sichtbar wird.

3. Eukodal (Dihydroxycodeinon-hydrochlorid).

Tabelle 3. *Reaktionen bei verschiedenen Eukodalgehalten im Urin.*

Eukodalgehalt in 10 ml Urin in μg	Jodlösung allein	Bromreagens allein	Brom- + Jodreagens
10	braungelb, *klar*	*keine* Reaktion	braun, sogleich sehr schw. trüb. 30 min: Trübung kaum sichtbar
20	Desgleichen	Desgleichen	sofort dunkelbr., schw. trüb; 1 Std: fast klar, 12 Std: kein Belag
30	,,	,,	sofort dunkelbr., deutlich trüb. 1 Std: fast klar. 12 Std: kein Belag
50	,,	,,	sofort dunkelbr., sehr deutlich trüb. 30 min: feindisperse, rötl.-br. Trübung. 1 Std: desgl., 12 Std: feindisperser rötl.-br. Belag
75	,,	,,	wie oben, jedoch Trübungen zieml. stark, Belag nach 12 Std sehr deutl.
100	braun, sogleich sehr schw. trüb	,,	sofort dunkelbr., stark trüb. 30 min: deutl. sichtbarer flock. Ndschlg. 1 Std: grobflock., brauner Ndschl., z. T. abgesetzt. 12 Std: rötl.-br. starker Belag

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß Eukodal nur bei gleichzeitiger Anwendung von Brom- und Jodreagens Trübungs-

reaktionen gibt. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist zumindest ebenso groß wie diejenige des Morphin-Nachweises nach Deckert. Die rötlichbraune, feindisperse Trübung verschwindet allmählich, wenn die Eukodalgehalte unter etwa 40 μg je 10 ml Urin liegen.

Auch nach dem Durchgang durch den menschlichen Körper kann das im Urin unverändert ausgeschiedene Eukodal in gleicher Weise nachgewiesen werden, wie durch entsprechende Untersuchungen bestätigt werden konnte. Der Pat. Dr. P. erhielt z. B. am 28. 3. 51 um 22 Uhr 1 Ampulle Eukodal 0,02. Eine am 29. 3. 51 um 10 Uhr entnommene Urinprobe gab eine deutlich positive Halogenprobe. Mit Jod oder Brom allein entstand keine Trübung, während mit beiden Halogenen sofort eine deutliche, rötlich-braune Trübung gebildet wurde, die nach einigen Stunden fast in Lösung ging. Der Eukodalgehalt im Urin wurde danach auf 30 bis 40 μg je 10 ml geschätzt. Nach dem Deckertschen Verfahren wurde hingegen ein einwandfreier negativer Befund erhalten. Ähnliche Befunde wurden auch in mehreren anderen Fällen erhalten.

4. Dicodid (Dihydrocodeinon-hydrochlorid).

Tabelle. 4. *Reaktionen bei verschiedenen Dicodid-Gehalten im Urin.*

Dicodidgehalt in 10 ml Urin in μg	Jodlösung allein	Bromlösung allein	Brom- + Jodreagens
10	sogleich gelbbr., schw. Opalescenz. 30 min: schwache Trübung; 12 Std: hellbr., sehr schwacher Belag	keine Trübung	sofort rötl. br., schwache sehr feindisp. Trübung. 30 min: starke Aufhellung; 12 Std: deutl. rötl.-br. Belag sichtbar (Glühbirne)
20	Sofort ziemlich dunkelbr., schwach trüb. 1 Std: deutlich braune Trüb.; 12 Std: schwach hellbrauner Belag	keine Trübung	Sofort dunkelbr., deutlich trüb. 1 Std: starke Aufhellung, Trüb. gegen Glühbirne sichtbar. 12 Std: deutl. rötl.-brauner Belag
30	Sofort dunkelbr., schwache Trübung. 1 Std: deutl. br. Trübung; 12 Std: brauner flockiger Niederschlag	keine Trübung	Bild ähnlich wie oben, Trübung etwas stärker
50	Sofort dunkelbr., deutliche Trübung. 1—2 Std: feinflock. brauner Niederschl., z.T. abgesetzt; 12 Std: sehr deutlich feinflockiger braun. Niederschlag, abgesetzt	keine Trübung	Sofort dunkelbr, ziemlich stark trüb. 1 Std: starke Aufhellung. 12 Std: sehr deutlich rötl.-brauner Bel. 48 Sdt: schwach rötlich-br. Belag
75	Ähnlich wie obenstehend, etwas stärker	1 min schw. weiße Opalescenz	Ähnlich wie oben, etwas stärker
100	Sofort dunkelb., stark trüb. 1 Std: feinflockiger brauner Niederschlag; 12 Std: sehr erhebl. feinflock. rötl.-br. Niederschl.; 48 Std: wie ob.	1 min sehr deutl. weiße Opalescenz	Sofort dunkelbr., sehr stark trüb. 1 Std: starke Aufhellung. 12 Std: wie oben. Mikroskop: kleine, unregelmäßige Teilchen

Tab. 4 zeigt anschaulich, daß Dicodid besonders dadurch charakterisiert wird, daß nicht nur mit beiden Halogenen gemeinsam typische Fällungen gebildet werden, sondern daß schon die Jodlösung für sich allein in allen Konzentrationsbereichen Trübungen erzeugt. Diese letzteren Trübungen sind stets etwas schwächer als diejenigen mit beiden Halogenen; sie werden bei längerem Stehen allgemein etwas gröber, meist flockig und sind etwas heller.

Weiter ist Dicodid dadurch charakterisiert, daß es in etwas höheren Konzentrationen, etwa ab 75 μg/10 ml Urin, mit dem Bromreagens allein eine weiße Opalescenz gibt. Man kann diese Reaktion auch bei geringeren Dicodidgehalten zur Kennzeichnung ohne weiteres heranziehen, indem man an Stelle von 10 ml Urin für die einfache Bestimmung 20—30 ml zur Anwendung bringt.

Für die Fällungen mit den beiden Halogenen ist typisch, daß sie beim Stehenlassen der offenen Röhrchen feindisperse, rötlichbraune Beläge geben, welche lange Zeit bestehen bleiben. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist groß und ausreichend.

Die mit der Konzentration des Dicodids zunehmende Trübungsintensität beweist, daß Dicodid durch die Vorfällung mit Ammoniummolybdat nicht entfernt wird (vgl. Abschnitt I). Das gleiche Bild ergibt sich, wie tieferstehend gezeigt wird, auch für Cocain und Acedicon.

Bei klinischen Fällen konnte Dicodid mittels der Halogenprobe bereits im Urin nachgewiesen werden, wenn 1 Tablette Dicodid 0,005 g per os eingenommen wurde. In den ersten nach 8—12 Std gelassenen Urinen war die Reaktion nach Deckert negativ, die Reaktion mit Jod allein schwach bis deutlich positiv und die Reaktion mit beiden Halogenen sehr deutlich positiv, etwa 20—30 μg Dicodid entsprechend. Die letzte Trübung war noch nach 48stündigem Stehen der Flüssigkeit im offenen Röhrchen als feiner rötlichbrauner Belag erkennbar. Im Falle eines Dicodidismus beim Patienten M. wurde das Dicodid einige Male hindurch im Urin durch die Halogenprobe als deutlich bis ziemlich stark positiver Befund angezeigt.

5. Codein (Methyläther des Morphins).

Aus den Ergebnissen der Tab. 5 (S. 92) ist ersichtlich, daß sich Codein zum Unterschied von Dicodid ähnlich wie Eukodal verhält. Die Empfindlichkeit der Reaktionen ist jedoch etwas geringer. Die Resultate der Modellversuche wurden durch Urinuntersuchungen nach Codein-Medikation bestätigt.

6. Acedicon.

Da diesem Derivat als Suchtmittel etwas geringere Bedeutung zukommt, sei hier auf eine ausführliche Wiedergabe der Versuchsergebnisse verzichtet.

Die Reaktionen mit den Halogenen gleichen denjenigen des Dicodids, jedoch mit dem Unterschied, daß sie allgemein etwas schwächer ausfallen und daß mit Brom allein bis zu 100 μg je 10 ml Urin keine Trübung entsteht.

Tabelle 5. *Reaktionen bei verschiedenen Codeingehalten im Urin.*

Codeingehalt in 10 ml Urin in μg	Jodlösung allein	Bromlösung allein	Brom- + Jodreagens
20	braungelb, klar	keine Trübung	braun, sehr schwach trüb. 30 min: fast klar. 12 Std: kein Belag
30	braungelb, klar	keine Trübung	Sofort dunkelbraun, schwach trüb. 30 min: starke Aufhell., 12 Std: wenig brauner Belag
50	braungelb, klar	keine Trübung	Sofort dunkelbraun, deutlich trüb. 30 min: Aufhellung; 2 Std: rötlichgelb, fast klar 12 Std: deutlich rötlichbraun. feindisp. Belag
75	braungelb, klar	keine Trübung	Ähnlich wie obenstehend, Trübung etwas stärker
100	Sof. braun, schw. trüb. 30 min: hellbraun, schw. trüb. 2 Std: gelb, fast klar. 12 Std: wenig gelbbraun.,flock. Niederschl.	keine Trübung	Sofort rötlichbraun, stark trüb. 30 min: starke Aufhellung; 2 Std: Lösung fast klar, gegen Glühbirne rotbraune, feindisp. Trübung. 12 Std: sehr deutlich rötlichbrauner Belag

Schon nach peroraler Einnahme einer Tablette mit 0,005 g Acedicon wurde in dem nach 8 Std entleerten Harn Acedicon einwandfrei sowohl durch Jod allein als auch mit beiden Halogenen angezeigt.

7. Narcotin.

Obwohl Narcotin für sich allein dem Opiumgesetz nicht unterstellt ist, wurde sein Verhalten ähnlich wie bei den vorgenannten Alkaloiden untersucht, da es in erheblichen Mengen im Opium, in den Präparaten Pantopon und Laudanon sowie in manchen Arzneistoffen (Narcophin, Gelonida) enthalten ist.

Die Reaktionen entsprechen vollkommen denen des Dicodids, doch treten sie ganz wesentlich schwächer in Erscheinung, weil bereits der größte Teil des Narcotins durch das Molybdat entfernt wird. Narcotin kann jedoch dem Urin vor Durchführung der Halogenprobe durch Ausschütteln mit Chloroform in schwach essigsaurer Lösung zum größten Teil entzogen und so von den übrigen Opiaten abgetrennt werden.

8. Papaverin.

Aus den gleichen Gründen wie bei Narcotin wurden auch die Reaktionen des Papaverins durch eine Reihe von Modellversuchen untersucht. Da Papaverin noch leichter durch Molybdat ausgefällt wird,

entstehen mit den Halogenen praktisch keine Fällungen mehr, wenn darauf geachtet wird, daß die Stufenfällung durch Zusatz einer genügenden Molybdatmenge möglichst vollständig erfolgt.

Übrigens läßt sich auch der Hauptanteil des Papaverins vor Durchführung der Vorprobe, ebenso wie das Narcotin, durch Extraktion des essigsauren Urins mit Chloroform entfernen.

9. Cocain.

Obwohl Fälle von Cocainismus in Deutschland nur noch sehr selten zu beobachten sind, sollen hier der Vollständigkeit halber auch die Reaktionen des Cocains angeführt werden.

Tabelle 6. *Reaktionen bei verschiedenen Cocaingehalten im Urin.*

Cocaingehalt Urin in μg in 10 ml	Jodlösung allein	Bromreagens allein	Brom- + Jodreagens
30	Braun, sehr schwach trüb; 1 Std: keine Änd.; 12 Std: geringer, hellbrauner, feinflockiger Niederschlag	keine Reaktion	Sofort dunkelbraun, schwach trüb. 30 min: starke Aufhellung. 12 Std: sehr dünner, rötlichbrauner Bodenbelag
50	Braun, schwach trüb, weit. wie vorstehend	keine Reaktion	Sofort dunkelbraun, deutlich trüb, weiter wie vorstehend
100	Dunkelbraun, zieml. stark trüb. 30 min: Aufhellung gelbbr., Niederschl. (Lupe); 12 Std: deutlich feindisp. gelbbrauner Niederschlag	keine Reaktion	Sofort dunkelrotbraun, stark trüb. 1 Std: deutl. feindisp. rotbraune Trübung; 12 Std: deutlich sichtbarer rotbraun. Bodenbelag

Die Tab. 6 zeigt, daß das durch Molybdat nicht fällbare Cocain, ähnlich wie Dicodid und Acedicon, sowohl mit Jodlösung allein als auch mit den beiden Halogenen Trübungsreaktionen gibt, wenn auch die mit Jod allein erhaltene Trübung bei Cocain einen helleren gelbbraunen Ton besitzt.

Als Unterschied gegenüber Dicodid kann jedoch vermerkt werden, daß Cocain auch bei den höheren Konzentrationen mit dem Bromreagens keine Trübungen liefert.

Sehr sicher kann man Cocain von Dicodid und Acedicon unterscheiden, wenn man sich seine leichte Spaltbarkeit in Ekgonin, Benzoesäure und Methylalkohol zunutze macht. Vermutet man Cocain, dann werden nach Durchführung der Halogenprobe weitere 10 ml des Urins mit 5 Tropfen 30%iger Natronlauge versetzt und etwa 1 Std auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird schwach angesäuert, zweimal kurz mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Bicarbonat schwach alkalisch gemacht und nochmals die Halogenmethode angewendet. Gibt diese bei Anwendung beider Halogene nunmehr ein negatives Ergebnis, dann

bietet der ursprüngliche positive Befund einen Hinweis auf Cocain. Andere Derivate der Opiumalkaloide, wie z. B. Heroin, Peronin, Paramorphan, Paracodin, Dionin usw., die aus verschiedenen Gründen weniger wichtig schienen, wurden zunächst auf ihr Verhalten bei der Halogenprobe noch nicht geprüft.

D. Reaktionen mit Brom in salpetersaurer Lösung.

Zur weiteren Differenzierung der Opiumalkaloide kann anschließend an die Untersuchung nach Deckert eine Prüfung mit dem Bromreagens ausgeführt werden. Bleibt die Flüssigkeit nach dem Zusatz des Ammoniumvanadates 30 min klar, dann fügt man 1 Tropfen der Brombromidlösung hinzu und beobachtet, ob eine weiße Opalescenz oder Trübung gebildet wird. Von den untersuchten Alkaloiden geben nur Dicodid und Acedicon Trübungen, und zwar sind diese deutlich stärker als in essigsaurer Lösung, so daß der Nachweis etwas empfindlicher wird. Dicodid gibt schon bei einem Gehalt von 50 μg in 10 ml Urin eine sehr deutliche feindisperse Trübung, während diese bei dem gleichen Acedicongehalt schwächer auftritt.

E. Zusammenfassung und Gliederung der Alkaloide nach ihren Reaktionen.

Bei den untersuchten Alkaloiden lassen sich, nach ihrem Verhalten bei Anwendung der neuen Schnellmethode, *4 Gruppen* unterscheiden:

1. Morphin und Dilaudid.

Beide Alkaloide werden, wie bekannt, nach Deckert angezeigt. Jod- und Bromreagens geben unmittelbar nach dem Zusatz weder für sich allein noch gemeinsam Trübungen. Ein gewisser Unterschied zwischen beiden Alkaloiden ergibt sich durch das Verhalten des Dilaudids gegen Jodlösung allein, welche bei etwas höheren Dilaudidgehalten (über 30 bis 40 μg je 10 ml Urin) und bei längerer Einwirkung rötlichbraune flockige Niederschläge erzeugt.

2. Eukodal und Codein.

Diese werden nach Deckert erst in Konzentrationen über 75 μg je 10 ml Urin schwach angezeigt, aber auch dann ist die Trübungsreaktion noch unsicher.

Mit dem Jodreagens allein entsteht keine Trübung, erst bei ausnahmsweise hohen Gehalten (gegen 100 μg je 10 ml Urin) treten schwache Trübungen auf. Bei zu hohen Konzentrationen (Intensität der Reaktion mit Brom und Jod) wird der Urin daher etwas verdünnt, um eine Unterscheidung gegen Gruppe 3 zu ermöglichen.

Mit Brom allein entstehen in keinem Falle Trübungen.

Beide Halogene gemeinsam erzeugen sofort braune Trübungen, bei Eukodal beginnend mit 10 μg, bei Codein mit etwa 20 μg je 10 ml Urin.

Die Eukodaltrübung ist im allgemeinen etwas länger sichtbar als die des Codeins.

3. Dicodid, Acedicon und Cocain.

Nach Deckert wird Dicodid erst ab 75 μg, Acedicon erst gegen 100 μg/10 ml Urin schwach und unsicher angezeigt. Cocain gibt bis 100 μg/10 ml keine Trübung.

Mit Jodlösung allein erfolgen sofort braune Trübungen, bei Dicodid beginnend mit 10—20 μg, bei Acedicon und Cocain bei 30 μg/10 ml Urin. Mit dem Bromreagens gibt Dicodid in essigsaurer Lösung ab 75 μg Trübungen, in salpetersaurer bereits mit 50 μg/10 ml Urin. Acedicon gibt nur in stark saurer Lösung schwächere Trübungen, während die Cocainlösung vollkommen klar bleibt.

Beide Halogene gemeinsam reagieren sofort wie bei Gruppe 2. Cocain kann durch Spaltung mit Natronlauge entfernt werden.

4. Narcotin und Papaverin.

Diese Alkaloide können durch Ausschütteln des essigsauren Urins mit Chloroform und durch Vorfällung mit Ammoniummolybdat weitgehend entfernt werden, so daß dann die Halogene praktisch keine Trübungen geben.

Auf Grund der im Abschnitt C angegebenen Nachweisgrenzen und Trübungsintensitäten ist bei entsprechend abgestufter Anwendung verschieden großer Urinmengen unschwer eine Schätzung der Alkaloidmenge möglich.

III. Einfluß verschiedener Alkaloide und basischer Arzneistoffe auf die Trübungsreaktionen.

Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf eine begrenzte Zahl von häufiger gebrauchten Arzneistoffen.

1. Polamidon und Dolantin.

Über die Abtrennung dieser Stoffe von Morphin und Dilaudid wurde schon in einer früheren Arbeit[6] berichtet. Bei der hier beschriebenen Halogenprobe kommt eine ähnliche Abscheidung der Analgetica durch die Stufenfällung mit Molybdat in Betracht. Da aber die Halogenreaktionen sehr empfindlich sind, können bei höheren Gehalten an Polamidon und Dolantin mit den Halogenen schwache bräunliche Trübungen entstehen.

Bei hohen Polamidongehalten kann man den Urin durch Ausschütteln mit Benzol bei p_H 5,6 von dem größten Teil des Polamidons (etwa 80%) befreien und damit eine Trennung von den Opiaten herbeiführen.

Eine Verwechslung der Analgetica mit den Opiaten ist nicht möglich, wenn der Urin stets auch nach dem bereits angeführten Kurzverfahren auf Polamidon und Dolantin geprüft wird.

2. Chinin.

Es ist bekannt, daß der nephelometrische Morphinnachweis durch Chinin stark gestört wird. Eigene Versuche zeigten, daß Chinin durch Molybdänsäure, besonders bei Gehalten über 50 μg je 10 ml Urin, auch mit Molybdänsäureüberschuß und genügender Wartezeit nur unvollständig abgeschieden wird. Wenn auch das Chinin vor Durchführung der Deckertschen Probe durch Ausschüttelung des mit Natronlauge versetzten Urins aus diesem entfernt werden kann, so ist eine solche Trennung von den anderen Opiumalkaloiden nicht möglich, und es war daher zu erwarten, daß bei Anwendung der Halogenmethode durch das nicht gefällte Chinin positive Befunde vorgetäuscht werden können. Bei den Versuchen wurden dementsprechend mit beiden Halogenlösungen zugleich nur geringfügige Trübungen erhalten. Chinin wird übrigens, ebenso wie Polamidon, sehr empfindlich durch die Reaktion mit Bromkresolgrün angezeigt und daran rasch erkannt.

3. Nicotin.

Nicotin wird bei Einhaltung der angegebenen Vorschrift bei den in Frage kommenden Nicotingehalten auch durch die Halogene nicht angezeigt; es erfolgen keinerlei Trübungen.

4. Coffein.

Die Halogenproben geben auch bei sehr hohen Coffeingehalten bis zu 500 μg/10 ml Urin vollkommen negative Befunde.

5. Ephedrin und Ephetonin.

Eine Störung der Halogenproben durch die obigen Arzneistoffe ist auch bei hohen medizinalen Dosen nicht in Betracht zu ziehen. Die wiederholte Durchführung der Halogenproben bei Patienten, die diese Medikamente eingenommen hatten (zum Teil in Form von Coffedrin), ließ keine Trübungen erkennen.

6. Atropin und Belladonna-Präparate.

Ebenso wie bei der Schnellmethode nach Deckert ist eine Vortäuschung von Opiaten durch die Atropin enthaltenden Arzneistoffe bei den Halogenproben keinesfalls zu befürchten. Urine von Patienten, die z. B. reichlich Bellergal eingenommen hatten, gaben stets negative Befunde. Modellversuche mit Urinen bis zu dem verhältnismäßig sehr hohen Gehalt von 50 μg Atropin je 10 ml zeigten, daß mit Jod- oder Bromlösung allein keinerlei Trübungen gebildet werden und daß die sehr geringe, mit beiden Halogenen entstehende Trübung schon nach einigen Minuten wieder vollständig verschwindet.

7. Pyrazolonderivate, wie Pyramidon, Novalgin, Cibalgin u. a. m.

Diese Präparate wirken ebenso wie auf die Molybdänsäure (Molybdänblau) auch auf die Halogene reduzierend. Jodlösung allein wird allmählich bis zur Gelbfärbung entfärbt, ohne daß eine wesentliche Trübung erfolgt. Bei gleichzeitigem Zusatz von Bromlösung geht die Entfärbung je nach der Menge der Antipyretica langsamer vor sich, und es kommt gelegentlich nach einigen Stunden zur Abscheidung von gelblich gefärbten Niederschlägen.

Die Überprüfung von Urinen mit bis zu 1000 μg Arzneistoff pro 10 ml gab in keinem Falle irgendwie verdächtige Reaktionen, die als ein Hinweis auf Opiate gedeutet werden könnten. Auch hohe medizinale Dosen verschiedener Pyrazolonderivate gaben bisher keine Veranlassung zu verdächtigen Urinbefunden.

8. Verschiedene andere Arzneistoffe.

Bei den laufenden Urinuntersuchungen kam das neue Verfahren auch auf Harne zur Anwendung, welche nach einer Medikation folgender Arzneistoffe erhalten wurden: Movellan (Strychninsäure), Flavugal (Divanillalcyclohexanon), Eupaco (Eupaverin), Pavyco (Papaverin, Atropinmethylnitrat), Pacyl (Cholinderivat), Sympatol und Strophanthin. In keinem Falle wurden hierdurch positive Befunde vorgetäuscht.

Die bisherigen Untersuchungen erlauben daher die Feststellung, daß das neue Schnellverfahren mit einer hohen Spezifität zuverlässige Hinweise für das Vorliegen von Opiumalkaloiden und deren Derivaten zu erbringen vermag.

Zusammenfassung.

Der nephelometrische Nachweis des Morphins und Dilaudids nach Deckert ist für die Anzeige von Eukodal, Dicodid, Codein, Acedicon, Narcotin, Papaverin und Cocain nicht anwendbar, wenn diese Alkaloide, wie dies in der Praxis der Urinkontrolle suchtverdächtiger Personen fast ausschließlich der Fall ist, nur in geringeren Konzentrationen (unter 75 μg je 10 ml oder 7,5 mg je Liter) im Harn enthalten sind.

Um möglichst alle Opiate und deren Derivate durch eine kurze Voruntersuchung auch in geringsten Mengen nachweisbar zu machen und dadurch eine rasche Entscheidung über die weitere Untersuchung möglich zu machen bzw. einwandfrei negativ reagierende Urine ausscheiden zu können, wurde eine neue Schnellmethode entwickelt. Diese Methode kann in einfacher, zeitsparender Weise mit der Prüfung nach Deckert verbunden werden und beruht auf charakteristischen Trübungsreaktionen mit den Halogenen Brom und Jod. Bei der Durchführung der Reaktionen in essigsaurem Medium wird durch Anwendung von Brom- und Jodlösungen bestimmter Zusammensetzung, je nachdem, ob dieselben einzeln oder zugleich den nach Deckert hergestellten

Extraktlösungen hinzugefügt werden, nicht nur eine zuverlässige Anzeige, sondern auch eine gewisse Differenzierung der einzelnen Alkaloide ermöglicht. Die Empfindlichkeit der Reaktionen ist ausreichend groß, so daß mit einer Urinmenge von 20 ml — bzw. 10 ml bei allgemeiner Opiatanzeige mit beiden Halogenen zugleich — das Auslangen gefunden wird.

Mit normalen, opiatfreien Urinen werden einwandfreie Blindproben erhalten, welche sich auch von den schwach positiven Befunden deutlich unterscheiden und dadurch eine große Sicherheit in der Anzeige geringster Opiatgehalte bedingen.

Bei der Überprüfung des Verhaltens einer größeren Zahl von Arzneistoffen konnte festgestellt werden, daß eine Vortäuschung von Opiaten durch diese Stoffe nicht zu befürchten ist. Die als Störsubstanzen in Betracht kommenden Analgetica Polamidon, Dolantin und mit Einschränkung auch Cliradon sind ebenso wie Chinin leicht und rasch durch die Reaktion mit Bromkresolgrün zu erkennen. Die Halogenmethode besitzt demnach einen bedeutenden Grad von Spezifität.

Literatur.

[1] Cronheim and Ware: J. of Pharmacol. **92**, 98 (1948). — [2] Deckert, W.: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **180**, 656 (1936). — [3] Deckert, W.: diese Z. **112**, 241 (1938). — [4] Forst, A. W., u. R. Deininger: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **206**, 416 (1949). — [5] Griebel, C.: Deutsche Apotheker-Ztg. 1944 Nr. 45—48. — [6] Vidic, E.: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **212**, 339 (1951). — [7] Vidic, E.: Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche Medizin in Berlin im August 1951.

Privatdozent Dipl.-Chem. Dr. E. Vidic, Berlin-Dahlem, Hittorfstraße 18.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Mainz, anorg.-analyt. Abt.

Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut in Blei mit Hilfe von Kupferron.

Von

Helmut Bode und Günther Henrich.

(Eingegangen am 30. November 1951.)

Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut in Blei ist für die Analyse technischer Bleiproben von Interesse. Für diese Aufgabe wird man vorzugsweise colorimetrische Verfahren heranziehen.

Verzichtet man auf eine Abtrennung des Bleis[1, 2], so ist die Empfindlichkeit der Wismutbestimmung dadurch begrenzt*, daß das Volumen

* Nach Grosheim-Krysko etwa 0,01% Bi.

der zu colorimetrierenden Flüssigkeit nicht unter eine bestimmte Grenze verringert werden kann.

Um kleinere Wismutgehalte zu erfassen, ist deshalb eine Abtrennung zumindest der Hauptmenge des Bleis notwendig, was durch Fällungsverfahren[3, 4, 5, 6, 7] oder durch Extraktionsverfahren[9] erreicht werden kann. Die bei Fällungen gewöhnlich auftretenden Mitreißeffekte[8] werden bei Extraktionsverfahren vermieden, doch gestattet das für diese Zwecke angewandte Dithizon[9] nur die Abtrennung kleiner Mengen Wismut von höchstens einigen Milligramm Blei, so daß es für die hier gestellte Aufgabe nicht geeignet ist. Es wurde deshalb nach einem anderen Reagens gesucht, das die Trennung des Wismuts von größeren Mengen Blei durch Extraktion ermöglicht.

Mit gutem Erfolg ist zur Trennung des Wismuts vom Blei die Fällung des ersteren mit Kupferron[10, 11] herangezogen worden. Es schien möglich, dieses Reagens auch für die Trennung beider Elemente durch Extraktion zu verwenden.

Nach Literaturangaben ist das Wismutkupferronat in organischen Lösungsmitteln löslich[12], während die Angaben über die Löslichkeit des Bleikupferronates sich widersprechen[13, 14].

1. Abhängigkeit der Verteilung des Wismutkupferronates zwischen wäßriger und organischer Phase vom p_H*-Wert der Lösung.*

Es wurden jeweils 24 ml einer Wismutlösung, die 200 μg Wismut, aber wechselnde Mengen Salpetersäure enthielt, mit 1 ml einer 1%igen wäßrigen Kupferronlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 ml des organischen Lösungsmittels wurde 30 sec durchgeschüttelt. Nach Abtrennung des Chloroforms wurde dieses mit 3 ml Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde mit der ausgeschüttelten wäßrigen Lösung vereinigt und hierin nach Zugabe von etwas SO_2-Lösung und KJ das nicht extrahierte Wismut in üblicher Weise colorimetrisch bestimmt[17].

Für die Messung bedienten wir uns des lichtelektrischen Colorimeters nach Kortüm. Wismutmengen unter 10 μg wurden durch einfachen Farbvergleich der Lösungen mit Lösungen bekannten Gehaltes bestimmt.

Als organische Lösungsmittel wurden Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol geprüft. Die bei den einzelnen Versuchen in der wäßrigen Phase zurückgebliebenen Wismutmengen sind in Tab. 1 (S. 100) aufgeführt.

Da von den untersuchten Lösungsmitteln Chloroform das beste Lösungsvermögen für das Wismutkupferronat besitzt, wurde es für die weiteren Versuche ausschließlich angewendet.

2. Löslichkeit des Bleikupferronates in Chloroform.

Zur Klärung der Widersprüche hinsichtlich der Angaben für die Löslichkeit des Bleikupferronates wurden folgende Versuche angestellt:

Tabelle 1. *Einfluß von Säuregrad und Kupferronkonzentration auf die Menge des aus der wäßrigen Phase nicht extrahierten Wismuts bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Angewandt: 200 µg Wismut, 25 ml wäßrige Lösung, 5 ml organisches Lösungsmittel.*

HNO_3 Normalität	Nicht extrahiertes Wismut in µg			
	CCl_4	Toluol	$CHCl_3$	
	10 mg Kupferron	10 mg Kupferron	10 mg Kupferron	5 mg Kupferron
1,5			196	
1,0	199	195	192	199
0,9			184	197
0,8	198	188	173	196
0,7			159	192
0,6	186	171	132	187
0,5			102	183
0,4	162	131	75	166
0,3			32	144
0,2	97	60	23	85
0,15			18	
0,1		22	7	34
0,05			5	

50 ml einer 0,1 n salpetersauren Lösung, die 10 g Blei als Nitrat gelöst enthielt, wurde dreimal mit je 10 ml Chloroform und 20 mg Kupferron durchgeschüttelt, die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen und das Chloroform in einem Porzellantiegel verdampft. Nach Zerstörung des Kupferrons durch wiederholtes Abrauchen mit Königswasser blieb kein sichtbarer Rückstand. Der Tiegel wurde dann mit wenigen Tropfen Essigsäure ausgespült und in dieser Lösung wurde mit der K-Cu-Pb-Nitrit-Reaktion auf Blei geprüft. Aus der Stärke der Reaktion ließ sich auf die Anwesenheit weniger µg Blei schließen. Der Nachweis verlief jedoch negativ, wenn das Chloroform vor dem Eindampfen durch ein trockenes Papierfilter gegossen wurde, um suspendierte Wassertröpfchen zu beseitigen. Das gefundene Blei dürfte demnach durch diese in das Chloroform gelangt sein. Somit wurde die Angabe von Baudisch und Fürst[13], wonach Bleikupferronat in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, bestätigt. Ob Bleikupferronat bei größeren p_H-Werten durch Chloroform extrahiert wird, was nach Gorbach und Pohl[14] möglich sein sollte, wurde nicht geprüft.

3. Bestimmung des Wismuts nach Extraktion des Kupferronates mit Chloroform und Rückschütteln des Chloroforms mit 2 n H_2SO_4.

Eine direkte colorimetrische Bestimmung des Wismuts in der Chloroformlösung ist wegen der nur sehr schwachen Färbung des Wismutkupferronates und der gleichzeitigen Färbung durch das gelöste Reagens nicht durchführbar.

Nach Tab. 1 ist ein Ausschütteln der Wismut-Kupferron-Verbindung aus über 1 n sauren Lösungen praktisch nicht möglich, demnach müßte durch Zurückschütteln mit stärker angesäuertem Wasser das Wismut quantitativ aus seiner Chloroformlösung in dieses überführbar sein. Zur Prüfung dieser Annahme wurden folgende Versuche durchgeführt:

Wechselnde Mengen einer Wismutlösung wurden in einem 50 ml-Scheidetrichter mit soviel Salpetersäure versetzt, daß beim Verdünnen auf 25 ml die Säurekonzentration 0,1 n war. Nach Zusatz von 1 ml einer 1%igen Kupferronlösung wurde auf 25 ml aufgefüllt und mit 5 ml Chloroform extrahiert. Die Extraktion der wäßrigen Phase wurde zweimal mit der gleichen Kupferron- und Chloroformmenge wiederholt und schließlich wurden die vereinigten Chloroformextrakte mit 5 ml Wasser gewaschen.

Die vereinigten Chloroformextrakte wurden nun zweimal mit je 15 ml 2 n Schwefelsäure 30 sec geschüttelt und das in die schwefelsauren wäßrigen Lösungen übergegangene Wismut wurde colorimetrisch bestimmt.

Die mit Chloroform extrahierten 0,1 n salpetersauren Ausgangslösungen wurden qualitativ auf Wismut geprüft, wobei an der Grenze der qualitativen Erfaßbarkeit liegende Wismutmengen gefunden wurden. Wie man aus den Zahlen der Tabelle sieht, ist eine Wismutbestimmung tatsächlich in der Weise möglich, daß zunächst aus 0,1 n salpetersaurer Lösung das Wismut mit Chloroform ausgeschüttelt und dann durch Behandeln mit stärkerer Säure das Wismut aus dem Chloroform in diese übergeführt und darin bestimmt wird. Das angewandte Kupferron bleibt dabei in dem Chloroform zurück.

Tabelle 2. *Bestimmung von Wismut in reinen Wismutlösungen nach Extraktion mit Kupferron und Chloroform aus 0,1 n Salpetersäure und Rückschütteln mit 2 n Schwefelsäure.*

Angewandt Bi in μg	Gefunden Bi in μg	Fehler in μg	Fehler in Prozent
20	18	−2	−10
20	19	−1	−5
50	51	+1	+2
50	50	±0	±0
100	97	−3	−3
100	101	+1	+1
200	199	−1	−0,5
200	205	+5	+2,5
300	296	−4	−1,3
300	300	±0	±0
500	504	+4	+0,8
500	497	−3	−0,6

4. Bestimmung kleiner Mengen Wismut neben großen Mengen Blei.

Da Blei aus schwach sauren Lösungen nicht ausschüttelbar ist, mußte die Bestimmung des Wismuts auch neben großen Bleimengen möglich sein. Das dem so ist, zeigen die Zahlen der Tab. 3, die bei der Unter-

suchung von Gemischen von Blei- und Wismutnitratlösungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse erhalten wurden, wobei ebenso gearbeitet wurde, wie es unter 3. beschrieben ist; nur betrug das Volumen bei Bleimengen von 10—20 g 50 ml. Wie mit 10 g Blei durchgeführte Blindversuche zeigten, waren hierin 0,2 μg Wismut enthalten (vgl. Tab. 3 letzte Zeile), wodurch die bei kleinen Wismutzusätzen besonders ins Gewicht fallenden Plusfehler zu erklären sind.

Tabelle 3. *Bestimmung von kleinen Mengen Wismut neben großen Mengen Blei nach Extraktion mit Kupferron und Chloroform aus 0,1 n Salpetersäure und Rückschütteln mit 2 n Schwefelsäure.*

Angewandt Bi in μg	Angewandt Pb in g	Gefunden Bi in μg		Fehler in μg		Fehler in Prozent	
		a	b	a	b	a	b
500	1	490	503	—10	+3	—2	+0,6
500	10	495	509	—5	+9	—1	+1,8
100	5	100	101	±0	+1	±0	+1
20	10	19	20,5	—1	+0,5	—5	+2,5
5	20	5,5	4,9	+0,5	—0,1	+10	—2
3	20	3,5	3,1	+0,5	+0,1	+16	+3
2	10	2,4	2,1	+0,4	+0,1	+20	+5
1	10	1,3	1,0	+0,3	±0	+30	±0
0	10	0,2	0,2				

Die Zahlen zeigen also unter Berücksichtigung der Blindwerte, daß das vorgeschlagene Verfahren für reine Blei-Wismut-Lösungen brauchbar sein dürfte.

5. *Einfluß anderer Elemente.*

Für die Anwendbarkeit der Methode in der praktischen Analyse ist die Kenntnis des Verhaltens solcher Elemente notwendig, die als Verunreinigungen in technischen Bleisorten vorkommen, nämlich[15]: Arsen, Kupfer, Antimon, Zinn, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Silber, Selen und Tellur. Eine Übersicht über das Verhalten der Kupferronate dieser Elemente bei der Extraktion mit Chloroform gibt die folgende Tabelle[16]:

Tabelle 4. *Löslichkeit der Kupferronate verschiedener Elemente in Chloroform.*

Es werden extrahiert				Nicht extrahierbar sind
aus 10%iger Säure	aus 40%iger Säure	bei p_H 1	bei p_H 6—8	
$Cu^{\cdot\cdot}$ $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Sn^{\cdot\cdot}$ $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Ni^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$	$As^{\cdot\cdot\cdot}$ $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Cd^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ $Pb^{\cdot\cdot}$ $Se^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Ag^{\cdot}$ $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

Danach werden beim Ausschütteln mit Kupferron und Chloroform aus 0,1 n salpetersaurer Lösung die Elemente Kupfer (II), Antimon (III), Eisen (III), Zinn (II + IV) und Wismut extrahiert, so daß Nickel, Kobalt, Arsen, Cadmium, Zink, Blei, Silber, Selen und Tellur keine Störungen verursachen können. Wird jetzt der Chloroformextrakt mit 2 n Schwefelsäure im Verlaufe des Arbeitsganges zurückgeschüttelt, so sollten die Elemente Kupfer, Eisen und Antimon (III) nicht in nennenswerten Mengen in die wäßrige Phase gelangen. Nur Zinn würde in beiden Wertigkeitsstufen das Wismut teilweise begleiten. Hierdurch kann aber keine Störung der colorimetrischen Wismutbestimmung hervorgerufen werden, da der Zinnjodkomplex im sichtbaren Gebiet keine Lichtabsorption zeigt. Somit ist eine Störung der Wismutbestimmung durch die in Bleisorten normalerweise vorkommenden Elemente nicht zu erwarten, jedoch muß der Kupferronzusatz um die durch die extrahierten Nebenbestandteile verbrauchte Menge erhöht werden, da nur dann die Sicherheit besteht, daß auch das Wismut quantitativ extrahiert wird.

Um die Möglichkeit der Wismutbestimmung unter dieser Voraussetzung zu erweisen, wurden zu Blei-Wismut-Lösungen Anteile einer Lösung zugesetzt, die je 1 mg Kupfer, Antimon, Eisen, Zinn, Nickel, Kobalt, Arsen, Cadmium, Zink, Selen und Tellur gelöst enthielt, und die Wismutbestimmung wurde wie oben geschildert nach erhöhtem Kupferronzusatz durchgeführt (für 5 mg der Gesamtmenge an Eisen + Kupfer + Antimon + Zinn wurde die angewandte Kupferronmenge um 20 mg vermehrt). Da bei einem p_H-Wert von 1,0, wie er sich für die Extraktion des Wismutkupferronates als zweckmäßig erwiesen hatte, bereits mit einer Hydrolyse von Antimon und Zinn gerechnet werden muß, wurde der Lösung etwas Weinsäure zugesetzt*.

Es wurden so die Werte der folgenden Tabelle erhalten.

Tabelle 5. *Die Bestimmung von Wismut neben großen Mengen Blei und kleineren Mengen an Kupfer, Antimon, Eisen, Zinn, Nickel, Kobalt, Arsen, Cadmium, Zink, Selen und Tellur.*

Zugegebene Menge je Fremdelement in mg	Σ Cu, Sb, Fe, Sn, Ni, Co, As, Cd, Zn, Se, Te in mg	Angewandt Pb in g	Angewandt Bi in μg	Gefunden Bi in μg		Fehler in μg		Fehler in Prozent	
				a	b	a	b	a	b
1,0	11,0	2	100	101	97	+1	—3	+1	—3
1,0	11,0	5	500	502	489	+2	—11	+0,4	—2,2
2,5	27,5	5	50	49	51,5	—1	+1,5	—2	+3
2,5	27,5	5	500	507	—	+7	—	+1,4	—
5,0	55,0	5	500	497	494	—3	—6	—0,6	—1,2
5,0	55,0	10	20	18	21	—2	+1	—10	+5

* Weinsäure selbst hat auf die Abtrennung des Wismuts vom Blei durch Extraktion des Kupferronates keinen Einfluß, wie besondere Versuche zeigten.

Die hier gefundenen Fehler sind nicht größer als die Fehler, die beim Arbeiten mit reinen Blei- und Wismutlösungen auftreten.

6. Arbeitsvorschrift.

Demnach kann die Bestimmung des Wismuts in technischen Bleiproben in folgender Weise durchgeführt werden:

a) An besonderen Reagenzien werden benötigt: 1. Weinsäurelösung: 50%ige wäßrige Lösung. 2. Kupferronlösung: 1 g Kupferron wird in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung in dunkler, verschlossener Flasche kühl aufbewahrt. Die Lösung ist höchstens 10 Tage haltbar. 3. Chloroform (DAB 6)*. 4. Schwefeldioxydlösung: Gesättigte, möglichst frische Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser. 5. Kaliumjodidlösung: 20 g KJ werden mit Wasser zu 100 ml gelöst; die Lösung wird in dunkler Flasche aufbewahrt.

b) Arbeitsvorschrift: Die Probe wird in einem Gemisch gleicher Teile Salpetersäure (D 1,2) und Wasser unter Erwärmen gelöst. Enthält die Probe Antimon oder Zinn, so setzt man Weinsäurelösung zu. Nach dem Abkühlen spült man die klare Lösung in einen Scheidetrichter und verdünnt auf ein entsprechendes Volumen (für Einwaagen bis zu etwa 10 g auf 25 ml, für größere Einwaagen entsprechend). Um die Hauptmenge der Säure abzustumpfen, wird jetzt tropfenweise Ammoniak (D 0,89) zugesetzt, bis sich der an der Eintropfstelle ausfallende Niederschlag beim Umschütteln noch eben wieder auflöst. Anschließend wird mit 2 n Ammoniak bzw. 2 n Salpetersäure auf p_H 1 eingestellt, wovon man sich durch Tüpfeln auf einem p_H-Papier überzeugt, das für den p_H-Bereich von etwa 0,1—1,4 geeignet ist.

Dann gibt man 1 ml der Kupferronlösung zu, mischt, versetzt mit 5 ml Chloroform und schüttelt durch. Die Chloroformschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen und die Extraktion nach jeweiliger Zugabe von 1 ml Kupferronlösung und 5 ml Chloroform zweimal wiederholt. Die gesammelten Chloroformextrakte werden mit 5 ml Wasser gewaschen. Dann wird das Chloroform in einem anderen Scheidetrichter mit 10 ml 2 n Schwefelsäure durchgeschüttelt. Das Chloroform wird abgelassen und die wäßrige Schicht in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt. Das Chloroform wird nochmals mit 10 ml 2 n Schwefelsäure durchgeschüttelt und auch dieser wäßrige Extrakt in den Meßkolben gegeben. Anschließend gibt man 3 Tropfen der Schwefeldioxydlösung und 4 ml der KJ-Lösung zu, füllt zur Marke auf, mischt durch und colorimetriert.

Die Angaben über Reagensmengen und Volumina beziehen sich auf Wismutgehalte zwischen 20 und 250 μg; bei hiervon abweichenden Gehalten sind sie sinngemäß zu variieren.

7. Beleganalysen und Anwendungsbereich der Methode.

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden technische Bleiproben analysiert, deren Wismutgehalt auf andere Weise ermittelt war. Folgende Werte wurden erhalten (Tab. 6, S. 105).

Die Übereinstimmung der für den Wismutgehalt angegebenen und gefundenen Werte ist mit Ausnahme der Werte für die Proben 3, 5 und 6 gut. Wurden in diesen Proben Wismutbestimmungen durchgeführt, nachdem dem Beobachter unbekannte Mengen Wismut zugesetzt waren, so ergaben sich die in Tab. 7 (S. 105) angeführten Zahlen.

* Das gebrauchte Chloroform kann zur erneuten Verwendung zurückgewonnen werden durch mehrmaliges Waschen mit 2 n Ammoniak und anschließende Destillation über gebranntem Kalk.

Tabelle 6. *Bestimmung des Wismutgehaltes technischer Bleisorten.*

Probe Nr.	Angegebener Bi-Gehalt in Prozent	Gefundener Wismutgehalt in Prozent			
		a	b	c	Mittel
1	0,10	0,0987	0,0975	0,0993	0,099
2	0,059	0,055	0,058	0,058	0,057
3	0,041	0,052	0,052	0,051	0,052
4	0,035	0,037	0,037	0,036	0,037
5	0,023	0,033	0,033	0,034	0,033
6	0,012	0,016	0,015	0,016	0,016
7	0,014	0,017	0,016	0,016	0,016
8	0,015	0,017	0,017	0,017	0,017
9	0,0004	0,00030	0,00031	—	0,0003

Tabelle 7. *Bestimmung des Wismutgehaltes technischer Bleisorten nach Zugabe wechselnder Mengen Wismut.*

Probe Nr.	Einwaage in mg	Bi zugesetzt in μg	Gefunden Wismut in μg einschließlich der zugesetzten Menge			Nach Abzug der zugesetzten Menge	Gefunden Bi in Prozent
			a	b	c		
1	131.0	150	278	281	280	130	0,099
1	286.5	0	285	281	283	283	0,099
3	244,2	100	222	227	225	125	0,051
3	348.2	50	237	234	235	185	0,053
5	451.0	75	220	223	221	146	0,032
5	369.5	20	140	148	144	124	0,033

Da nach Abzug der zugesetzten Mengen die gleichen Werte gefunden wurden wie in der letzten Spalte der Tab. 6, dürften diese wohl dem wirklichen Gehalt entsprechen.

Um die Brauchbarkeit der Methode auch für noch kleinere Wismutgehalte zu erhärten, wurden mehrere Gramm Bleinitrat (p. a. von Merck) mit einigen μg Wismut und soviel Kupfer, Eisen, Antimon, Zinn, Nickel, Kobalt, Arsen, Cadmium und Zink versetzt, daß eine Lösung entstand, die einem Blei mit einem Reinheitsgrad von 99,9% entsprach. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen unter Berücksichtigung eines Blindwertes von 0,2 μg Wismut je 10 g Blei sind im folgenden aufgeführt.

Tabelle 8.

Analysen einer Lösung, deren Zusammensetzung einem 99,9%igen Blei entspricht.

Angewandt Pb in g	Angewandt Bi in μg	Entsprechend Prozent Bi	Gefunden Bi in Prozent
10	1,0	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
10	2,5	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$
10	3,0	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$
10	0,0	$0{,}0 \cdot 10^{-5}$	$0{,}0 \cdot 10^{-5}$

Wie die Zahlen der Tabelle zeigen, ist das Verfahren auch bei Wismutgehalten von etwa 10^{-5}% brauchbar.

Daß das Verfahren im Prinzip auch auf Bleisorten von einem geringeren Reinheitsgrad anwendbar ist, wenn die angewandte Kupferronmenge entsprechend erhöht wird, wurde an einem Blei der folgenden Zusammensetzung gezeigt: Ag 0,15%, As 0,34%, Sb 1,87%, Sn 0,25%, S 0,003% und Bi 0,057%. Hier wurden beim Lösen 5 ml 50%iger Weinsäurelösung zugesetzt. Die angewandte Kupferronmenge betrug 120 mg. Gefunden wurden 0,057%, 0,060% und 0,058%, im Mittel 0,059% Bi. Diese Werte dürften den Ansprüchen genügen. Ist der Gehalt der Probe an den bei p_H 1 mit Kupferron reagierenden Elementen noch größer, so wird ihre Abtrennung, mindestens zum Teil, vor der Prüfung auf Wismut zweckmäßig sein.

Zusammenfassung.

Durch Extraktion des Wismutkupferronates mit Chloroform bei p_H 1 läßt sich Wismut von Blei trennen. Durch Rückschütteln mit 2 n Schwefelsäure wird das Wismut aus dem Chloroformextrakt in die Schwefelsäure übergeführt und darin colorimetrisch als $(BiJ_4)'$-Komplex bestimmt.

Wir sind Herrn Prof. Dr. W. Geilmann für Anregungen und sein dauerndes förderndes Interesse, Herrn Prof. Dr. F. Strassmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] Grosheim-Krysko, K. W.: Diese Z. **121**, 399 (1941). — [2] Grothe, H., u. M. Neckermann: Erzmetall **2**, 360 (1949); vgl. diese Z. **132**, 123 (1951). — [3] Coakill, E. A.: Analyst **63**, 798 (1938); vgl. diese Z. **123**, 123 (1942). — [4] Mahr, C.: Diese Z. **97**, 96 (1934). — [5] Robinson, R. G.: Analyst **64**, 402 (1939). — [6] Ballard, C. W., and E. J. Ballard: Analyst **74**, 53 (1949). — [7] Rowell, H. W.: J. Soc. Chem. Ind. **27**, 102 (1908); vgl. diese Z. **59**, 18 (1920). — [8] Kolthoff, J. M.: J. Phys. Chem. **37**, 860 (1932); vgl. diese Z. **96**, 90 (1932). — [9] Hubbard, D. M.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **11**, 343 (1939). — [10] Pinkus, A., et J. Dernies: Bull. Soc. chim. Belg. **37**, 267 (1928); vgl. diese Z. **80**, 98 (1930). — [11] Burriel-Marti, F., et J. Ramirez-Muñoz: Analyt. chim. acta **4**, 428 (1950); vgl. diese Z. **132**, 358 (1951). — [12] Auger, V., L. Lafontaine und C. Caspar: Compt. rend. **180**, 376 (1925). — [13] Baudisch, O., u. R. Fürst: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 324 (1917). — [14] Gorbach, G., u. F. Pohl: Mikrochemie **38**, 258 (1951). — [15] Analyse der Metalle I. Bd. Schiedsverfahren. Herausgeg. v. Chemiker-Fachausschuß der Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute 2. Aufl. 1949 S. 97. — [16] Furman, N. H., W. B. Mason and J. S. Pekola: Analytic. Chemistry **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — [17] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals New York 1944 S. 161.

Dr. H. Bode, Mainz,
Anorg.-analyt. Abteilung des chemischen Institutes der Universität.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn.

Der Nachweis von Chlorid neben den anderen Halogeniden.

Von

C. Mahr und W. Brömer.

(Eingegangen am 7. Januar 1952.)

Für den sicheren Nachweis des Chlorides bei Anwesenheit großer Mengen weiterer Halogenide und Pseudohalogenide sind die bisher bekannten Verfahren, die die selektive Oxydation der anderen Halogenionen und die anschließende Fällung des nicht ausgetriebenen Chlorids mit Silbernitrat benutzen, in vielen Fällen nicht eindeutig genug, denn es läßt sich oft nur schwer entscheiden, ob ein auftretender geringer Silberniederschlag wirklich vom Chlorion herrührt oder ob noch Spuren der anderen Halogenionen zurückgeblieben sind. Auch das Verfahren von R. Berg[1], das die Oxydation des Brom- und Jodions in Gegenwart von Aceton vornimmt, ist in dieser Beziehung nicht ohne Kritik geblieben[2], denn für den eindeutigen Nachweis kleiner Chlormengen ist es sehr nachteilig, daß die entstehenden Monohalogenacetone mit Silbersalz allmählich wieder Niederschläge erzeugen können. Als beste Nachweismethoden für Chlorid sind daher diejenigen Verfahren anzusehen, die das hohe Oxydationspotential des aus dem Chlorid entwickelten freien Chlors zu einer selektiven Oxydation aromatischer Amine benutzen[3, 4]. Aber auch diese Reaktionen sind nicht ganz störungsfrei, denn größere Mengen der anderen Halogene dürfen nicht anwesend sein, so daß in allen Fällen zuerst eine selektive Oxydation notwendig ist. Der hierfür erforderliche Zeitaufwand legt es nahe, ein Oxydationsmittel zu wählen, das genügend rasch und mit großer Sicherheit Br^-, J^-, CN^- und SCN^- vertreibt und das unmittelbar zu einer klaren Lösung führt, in der das verbliebene Chlorion durch die einfache und empfindliche Fällung mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Von den zahlreichen schon benutzten Oxydationsmitteln[5] scheiden PbO_2 und $KMnO_4$ für die erstrebte Vereinfachung der Reaktion aus, da nach ihrer Anwendung stets eine Filtration notwendig ist. Chromsäure bzw. Chromate in passend angesäuerter Lösung wirken zu langsam. Es fiel uns bei der Durchsicht der zugänglichen Literatur auf, daß offenbar das Cer(IV)-sulfat bisher noch nicht für diesen Zweck vorgeschlagen wurde. Es liegt das wohl daran, daß nach der Lage der Oxydationspotentiale ($Cl_2/Cl^- = +1{,}36$ V, $Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1{,}61$ V (älterer Wert 1,45 V) von vornherein auch mit einer Oxydation des Chlors zu rechnen ist. In der Tat kann die durch Silberionen katalysierte Reduktion von Cer(IV) durch Chlorid zum Nachweis von Silber benutzt werden[6]. Ohne Katalysator ist diese Umsetzung jedoch außerordentlich langsam, wie aus dem

störungsfreien Verlauf cerimetrischer Titrationen in salzsaurer Lösung hervorgeht. Daher erschienen uns Versuche in dieser Richtung lohnend.

Es ergab sich, daß es durchaus möglich ist, Br^-, J^-, CN^- und CNS^- durch Kochen der salpetersauren Lösung mit $Ce(SO_4)_2$ vollständig zu vertreiben, während selbst kleine Mengen Chlor stets noch nachweisbar bleiben. Die Reaktion ist sehr einfach durchzuführen: Die saure Lösung wird einige Minuten lang mit überschüssigem Cer(IV)-sulfat gekocht, zur Reduktion mit Wasserstoffperoxyd versetzt und in der nun farblosen Flüssigkeit wie üblich mit Silbernitrat auf Chlorionen geprüft. Die Geschwindigkeit der Bromentwicklung ist stark von der Acidität der Lösung abhängig. Zu schwach saure Lösungen sind selbst nach fünfminütigem Kochen noch nicht bromfrei, während hohe Salpetersäurekonzentration merkliche Chlorverluste bewirkt. Die optimale Säurestärke ist also einigermaßen einzuhalten.

Beim Chlornachweis in Gegenwart anderer Halogene können einige Störungen auftreten. *Jodid* wird zum Teil zum Jodat oxydiert, das mit Silbernitrat ebenfalls einen weißen Niederschlag geben kann. Größere Mengen Jodid werden daher zuerst mit Nitrit oxydiert und das Jod verkocht. Nitrit reduziert überdies etwa vorhandene Halogenate. *Cyanid* bildet störendes Halogencyan, man kocht daher vor der Oxydation die angesäuerte Lösung kurz auf und vertreibt dadurch die Blausäure. Bei Anwesenheit von *Rhodanid* ist der Verbrauch an Oxydationsmittel stark erhöht, man setzt daher mehr festes Cer(IV)-sulfat zu. *Cyanoferrate* werden nicht rasch genug zerstört, sie müssen vorher mit Bleinitrat gefällt und abgetrennt werden. Gelegentlich auftretende, durch Hydrolyse verursachte Trübungen werden durch nochmaligen Säurezusatz vor der Reduktion verhindert.

Bei der Bestimmung des Grenzverhältnisses Cl^-/Br^- bei diesem Chlornachweis störte der geringe Chlorgehalt des reinsten im Handel erhältlichen Kaliumbromids (laut Garantieschein etwa 0,1 % Cl), der bei Gehalten ab etwa 10 mg Br^- im ml auch bei den Blindproben eine Trübung hervorrief. Daß es sich bei dem Silberniederschlag wirklich um AgCl handelte und nicht etwa um AgBr aus unvollständig vertriebenem Bromid wurde besonders geprüft. Hierzu wurden die aus mehreren größeren Blindversuchen aus „reinem" Bromid erhaltenen geringfügigen Niederschläge vereinigt, im Apparat nach Baubigny mit Mangandioxyd gemischt und mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Absorptionsgefäße wurden mit Natronlauge, Anilin- und Phenollösung[4] beschickt und nach dem Erhitzen wurde das entbundene Halogen im Wasserdampfstrom übergetrieben. Es entstand alsbald eine intensive Blaufärbung des Reagenses, was in Verbindung mit der praktisch negativen Blindprobe das Vorliegen von AgCl bewies. — Versuche, chlorfreies Bromid aus redestilliertem Brom und reinster Kalilauge selbst

herzustellen, mißlangen. Nach Richards und Müller[7] sind hierzu Bedingungen einzuhalten, die in unserem Institut derzeit nicht zu verwirklichen sind. Man bekommt jedoch praktisch chlorfreies Bromid durch thermische Zerlegung von reinstem Kaliumbromat.

Sowohl die Verdünnungsgrenze beim Chlornachweis als auch das Grenzverhältnis zu anderen Halogeniden lassen sich bei dem von uns ausgearbeiteten Verfahren nicht genau angeben, da sie vom Säuregrad der Lösung und von der Dauer des Erhitzens abhängen. Quantitative Versuche mit anschließender potentiometrischer Bestimmung zeigten, daß vor Vertreiben der letzten Bromspuren bereits die Oxydation des Chlorions beginnt. Dadurch erreicht der vorgeschlagene qualitative Chlornachweis nicht die hohe Empfindlichkeit der normalen Silbernitratreaktion in leicht angesäuerter Lösung. Da alle Reagenzien geringste Spuren von Chlorid enthalten, ist diese geringere Empfindlichkeit jedoch durchaus als Vorteil anzusehen. Eine positive Chlorreaktion zeigt im allgemeinen das vorhandene Chlor erst ab 0,5—1‰ an.

Verschiedene Praktikanten, die mit durchschnittlicher Sorgfalt nach der unten gegebenen Vorschrift arbeiteten, konnten mit Sicherheit stets 10 μg Cl-Ion pro ml nachweisen. Die praktische Verdünnungsgrenze ist also etwa $1:10^5$.

Der Chlornachweis ist auch neben der 100fachen Menge des mit 0,1% Chlor verunreinigten Bromids eindeutig, bei noch ungünstigerem Gewichtsverhältnis Cl/Br beeinträchtigte der Chloridgehalt des Bromids die Sicherheit. Dagegen waren in einer Lösung des aus Kaliumbromat hergestellten Bromids zugesetzte Chlormengen bis herab zu 10 μg neben 10 mg Brom noch mit Sicherheit nachweisbar. Es ist also 1 Teil Chlor neben dem 1000fachen Überschuß Brom feststellbar.

Bei Anwendung reiner Reagenzien traten bei den anderen Halogenen keine Schwierigkeiten auf. Es ließen sich ohne weiteres nachweisen:

1 Teil Chlorion neben je 1000 Teilen Jodid, 1000 Teilen Cyanion, 400 Teilen Rhodanion und 100 Teilen Cyanoferraten. Auch Gemische verhalten sich analog: 25 μg Cl^- waren neben 7 mg Br^-, 10 mg J^-, 10 mg CN^- und 10 mg CNS^- noch zweifelsfrei erkennbar. Gesamtgrenzverhältnis in diesem Fall 1:1500.

Arbeitsvorschrift für den Nachweis von Cl^- neben Br^-, J^-, CN^-, CNS^-, BrO_3^-, JO_3^-, S^-, $[Fe(CN)_2]^{4-}$ und $[Fe(CN)_2)]^{3-}$.

Die saure Lösung wird durch Fällen mit Bleinitrat von Cyanoferraten und Sulfid befreit, der abgetrennte Niederschlag wird einmal mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und die Waschflüssigkeit dem Filtrat beigefügt. Sind Cyanoferrate nicht anwesend, so unterbleibt die Fällung, etwa vorhandenes Sulfid wird bei der Oxydation zerstört. Das Filtrat vom Bleiniederschlag oder die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte ursprüngliche Lösung wird zur Vertreibung der Blausäure kurz aufgekocht, dann wird tropfenweise gesättigte Natriumnitritlösung zugegeben und

weitererhitzt bis alles Jod entfernt ist. Nun fügt man auf je 2 ml der schwach sauren Lösung 1 ml Salpetersäure 1:2 hinzu und gibt 100—200 mg festes Cer(IV)-sulfat hinein, bei Anwesenheit von Rhodanid auch mehr. Beim nun folgenden Kochen muß die Lösung gelb bleiben. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers läßt man 5 Minuten lang lebhaft sieden, dann kühlt man ab, versetzt mit 0,5 bis 1 ml konzentrierter Salpetersäure, bis die Lösung vollkommen klar ist, reduziert mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd und prüft die farblose, klare Lösung mit 0,5 ml 2%iger Silbernitratlösung. Eine auftretende Trübung bzw. ein Niederschlag zeigt den Chlorgehalt der ursprünglichen Lösung an.

Chlorat wird mit erfaßt, es muß gegebenenfalls vorher durch Fällung der Silberhalogenide abgetrennt werden, worauf der Chlornachweis im Aufschluß des Silberniederschlages vorgenommen werden kann.

Anwesenheit von Alkalien, Erdalkalien, Aluminium und der meisten Schwermetalle stört nicht. Silber- und Manganionen müssen abwesend sein. Bei der Allgegenwart von Chlor ist eine Blindprobe mit allen benutzten Reagenzien und Lösungsmitteln empfehlenswert.

Die Reaktion kann mit 2—3 ml Flüssigkeit im Reagensglas oder bei größerem Volumen im Becherglas durchgeführt werden.

Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen läßt sich die Reaktion auch für die quantitative Bestimmung von kleinen Chlormengen neben den anderen Halogenen verwenden. Hierüber soll später berichtet werden.

Literatur.

[1] Berg, R.: diese Z. **69**, 342 (1926). — [2] Worobjew, A. Ss.: J. analytic. Chem. (russ.) **2**, 187 (1947); durch Chem. Zbl. **1948**, II, 1439. — [3] Villiers, A., u. M. Fayolle: Compt. rend **118**, 1152 (1894); vgl. diese Z. **34**, 607 (1895) und Odekerken, J. M.: diese Z. **131**, 165 (1950). — [4] Denigès, G.: siehe Wenger-Duckert, Reagents for qualitative inorganic Analysis. New York 1948. — [5] Gmelin: Hb. der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 6. — [6] Feigl, F., u. E. Fränkel: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 539 (1932); vgl. diese Z. **94**, 337 (1933). — [7] Richards, T. W., u. E. Müller: Z. anorgan. Chem. **53**, 422, 434 (1907).

Prof. Dr. C. Mahr, Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Beitrag zur analytischen Chemie des Cyclohexanons.

Von

Angelo Castiglioni.

(Eingegangen am 11. Januar 1952.)

Als sich R. W. Bost und F. Nicholson[1] mit der Reaktion zwischen Aceton und aromatischen Nitroderivaten in Gegenwart von Natriumhydroxyd beschäftigten, bemerkten sie, daß von den Dinitroderivaten des Benzols das o-Dinitrobenzol, im Gegensatz zum m- und p-Derivat, keine Färbung verursacht.

Ich habe Gelegenheit gehabt zu bemerken, daß bei Verwendung einer gesättigten alkoholischen Lösung von o-Dinitrobenzol und einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxyd (und zwar 1 ml Aceton, 1 ml o-Dinitrobenzol-Lösung und 1 ml Natriumhydroxydlösung) das Aceton in der Kälte nach dem Stehen, in der Wärme sofort eine lebhafte violett-rote Färbung annimmt.

Die anscheinende Nicht-Übereinstimmung mit den Beobachtungen der genannten Verfasser ist in den verschiedenen Konzentrationsbedingungen zu suchen, unter denen die Versuche ausgeführt wurden, wie ich übrigens schon Gelegenheit hatte, in bezug auf ähnliche Reaktionen bei anderen Dinitroderivaten[2] zu beobachten.

Auch mit Cyclohexanon in Gegenwart von Natriumhydroxyd kann das o-Dinitrobenzol eine besonders tiefe blaue Färbung hervorrufen. Wenn man zu 1 ml einer alkoholischen Lösung von Cyclohexanon 1 ml gesättigte alkoholische Lösung von o-Dinitrobenzol und 1 ml von 10% iger wäßriger Natriumhydroxydlösung hinzugibt, nimmt die Flüssigkeit in der Kälte eine bläuliche Färbung mit violetten Reflexen an und geht dann nach wenigen Minuten des Abstehens ins Tiefblaue über. Wenn man hingegen die Flüssigkeit einige Sekunden lang zum Sieden erhitzt, nimmt sie zuerst eine violette Färbung an, die dann ins Blaue und Bläulich-graue umschlägt und endlich grünlich wird mit rötlichem Dichroismus.

Wenn jedoch die Konzentration des Cyclohexanons nicht stark ist, tritt Blaufärbung nicht ein, z. B. bei Verwendung von 1 ml einer 1% igen alkoholischen Lösung von Cyclohexanon sieht man in der Kälte und auch in der Wärme eine grünlich-braune Färbung mit rötlichem Dichroismus. Bei noch geringeren Mengen von Cyclohexanon bemerkt man in der Kälte eine hellgelbe Färbung mit einem Stich ins Grünliche und in der Wärme eine grünlich-braune Farbe.

Das Cyclohexanol allein erzeugt unter denselben Versuchsbedingungen selbst bei starker Konzentration in der Kälte eine citronengelbe und in der Wärme eine bräunlich-gelbe Färbung.

In Gegenwart von Cyclohexanol erzeugt Cyclohexanon noch die charakteristische tiefblaue Färbung, wenn es in beträchtlichen Mengen zugegen ist. Bei nicht bedeutenden Mengen von Cyclohexanon erzielt man noch in der Kälte eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche und in der Wärme eine grünlich-braune oder olivgrüne Färbung. Wenn dann ebenfalls in Gegenwart von Cyclohexanol die Cyclohexanon-Menge sehr gering ist, sieht man auch in der Wärme eine gelbe Färbung mit einer leichten Neigung zum Grünlichen, die man nicht leicht von der dem Cyclohexanol eigenen unterscheiden kann. In der Praxis ist bei geringeren Cyclohexanon-Mengen als 1 ml 1% iger alkoholischer Lösung (0,005 g) von Cyclohexanon entspricht, die Gegenwart von Cyclohexanon

gleichzeitig mit Cyclohexanol nicht mehr erkennbar. Oberhalb dieser Grenze bemerkt man hingegen eine deutliche grünlich-braune oder olivgrüne Färbung, die es gestattet, das Cyclohexanon auch in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Cyclohexanol zu erkennen.

Eine andere Reaktion, die ich zum Nachweis von Cyclohexanon in Gegenwart von Cyclohexanol untersucht habe, ist die Kondensation des Cyclohexanons mit Furfurol in Gegenwart von Natriumhydroxyd, die zur Bildung von α-α′-Difurfuriliden-cyclohexanon führt. Diese Verbindung wurde zum erstenmal von N. Wolff[3] dargestellt. Später erzielte E. Boedtker[4] vorzügliche Ausbeuten, indem er in Natriumäthylat eine Mischung von Cyclohexanon und Furfurol hineingoß. Boedtker beobachtete, daß das α-α′-Difurfuriliden-Cyclohexanon mit konzentrierter Schwefelsäure eine lebhafte violette, und mit verdünnter Schwefelsäure eine fuchsinrote Färbung erzeugt. Deshalb habe ich an die Möglichkeit gedacht, dieses Verhalten zur Erkennung des Cyclohexanons in Gegenwart von Cyclohexanol zu verwerten, doch zeigt auch Cyclohexanol ein analoges, wenn auch weniger deutliches Verhalten.

Tatsächlich erhält man bei Hinzufügung von Cyclohexanon zu einer Mischung von alkoholischer Furfurollösung und wäßriger Natriumhydroxydlösung in wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag von feinen gelben Prismen, Schmelzpunkt 145—146°, die aus α-α′-Difurfuriliden-Cyclohexanon bestehen. Wenn man das Cyclohexanon durch Cyclohexanol ersetzt, erhält man nach längerem Abstehen einen geringen Niederschlag von gelben Prismen vom gleichen Schmelzpunkt. Dieser Niederschlag zeigt mit Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie das Produkt, das man erhält, wenn man vom Cyclohexanon ausgeht. Man muß offenbar denken, daß das Furfurol das Cyclohexanol teilweise zu Cyclohexanon oxydiert und selbst zu Furylalkohol reduziert wird; das gebildete Cyclohexanon kondensiert sich dann mit weiterem Furfurol zu α-α′-Difurfuriliden-Cyclohexanon. Auch D. N. Kursanov und P. A. Solodkov[5] haben aus Cyclohexanol und Furfurol das α-α′-Difurfuriliden-cyclohexanon und Furylalkohol erhalten und erklären die Reaktion in derselben Weise. Die Unterschiede, die unter oben erwähnten Bedingungen in der Niederschlagmenge und in der zu deren Bildung erforderlichen Zeit bei gleicher Menge von Cyclohexanon und Cyclohexanol bestehen, veranlaßten mich zu dem Versuch, die Reaktion zur Lösung des in Rede stehenden analytischen Problems zu benützen. Tatsächlich scheidet sich auch bei Verwendung ganz kleiner Cyclohexanon-Mengen der Niederschlag in kurzer Zeit ab. Man muß auch seine teilweise Löslichkeit in Äthylalkohol in Betracht ziehen. Die diesbezüglich angestellten Versuche haben bewiesen, daß man die besten Ergebnisse bei Verwendung von Mischungen gleichen Volumens von 95%igem Äthylalkohol und Wasser erzielt, und dies in analoger Weise, wie dies schon von

D. Vorländer und K. Kunze[6] bei Dibenzyliden-cyclohexanon festgestellt worden war.

Zur Ausführung der Versuche habe ich eine 1%ige alkoholische Furfurollösung und eine wäßrige 10%ige Natriumhydroxydlösung verwendet, von denen ich gleiche Volumina mischte. Wenn man zu 2 ml einer solchen Mischung 1 Tropfen (entsprechend ca. 0,05 g) Cyclohexanol hinzufügt, bemerkt man für die Dauer von 30 min keine Bildung eines Niederschlages. Bei längerem Stehen scheiden sich glänzende feine Nadeln ab. Wenn man dagegen zu 2 ml der Mischung eine auch nur 0,00025 g entsprechende Menge von Cyclohexanon hinzugibt, bemerkt man nach 15 min das Erscheinen feiner glänzender Nadeln in leicht festzustellender Menge. Die Abscheidung des durch Cyclohexanon entstandenen Niederschlags geschieht unter denselben Bedingungen auch in Gegenwart von Cyclohexanol, ohne daß sich die Empfindlichkeitsgrenze ändert.

Wenn man zu der nach obigem Verfahren dargestellten Mischung von Furfurol und Natriumhydroxyd, in der Menge von 2 ml, 2 Tropfen der analytischen Mischung von Cyclohexanon und Cyclohexanol (ohne Lösungsmittel) hinzugibt, ist es daher möglich, die Gegenwart von Cyclohexanon festzustellen, wenn das Verhältnis zwischen Cyclohexanon und Cyclohexanol = 1:200 ist.

Literatur.

[1] Bost, R. W., and F. Nicholson: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 190 (1935); vgl. diese Z. **108**, 50 (1937). — [2] Castiglioni, A.: Diese Z. **132**, 419 (1951). — [3] Wolff, N.: Ann. de Chimie [9], **20**, 107 (1923). — [4] Boedtker, E.: J. Pharm. Chem. [8], **6**, 204 (1927). — [5] Kursanov, D. N., u. P. A. Solodkov: Compt. rend. acad. sci. USSR. **27**, 797 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 1770 (1941). — [6] Vorländer, D., u. K. Kune: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2083 (1926).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Aus dem analytischen Laboratorium der Imhausenforschung Witten/Ruhr.

Bemerkung zur Bestimmung von DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) und HCCH (Gamma-Hexachlorcychlohexan) nebeneinander durch indirekte Analyse.

Von

Edgar Weber.

(Eingegangen am 11. Januar 1952.)

In seiner Arbeit zur Bestimmung von DDT und HCCH nebeneinander durch indirekte Analyse gibt W. Perkow[1] Berechnungsformeln an, womit die mengenmäßige Zusammensetzung von Gemischen von DDT und

HCCH aus dem ermittelten Chlorgehalt zu berechnen ist, vorausgesetzt, daß die Gemische ausschließlich aus diesen beiden Substanzen bestehen. Daraus folgt, daß die Wirkstoffe vor der Chlor-Bestimmung von den Begleitstoffen unbedingt abzutrennen sind. Es ist aber denkbar, daß hierbei auch andere Substanzen — selbstverständlich dürfen nur chlorfreie zugegen sein — mitgeschleppt werden. In diesem Fall sind die Formeln wegen ihrer Beschränkung auf binäre Gemische nicht mehr anwendbar.

Im Folgenden werden Berechnungsformeln wiedergegeben, welche dieser Begrenzung auf Zweistoffgemische nicht unterliegen. Sie sind allgemein anwendbar und für die Analyse brauchen die Wirkstoffe von den Begleitstoffen nicht immer abgetrennt zu werden. Muß zu ihrer Anreicherung doch extrahiert werden, so ist es nicht nötig die Extrakte zu trocknen, wodurch Verluste an dem relativ leicht flüchtigen HCCH vermieden werden und Zeit gespart wird.

Die allgemeingültigen Berechnungsformeln (Ableitung siehe unten) ergeben sich aus dem Umstand, daß es sich um die Bestimmung zweier Unbekannter handelt, für die sich zwei Gleichungen aufstellen lassen. Die Unterlagen für die Gleichungen liefern die verschiedenen Methoden der Chlorbestimmung. Es läßt sich einmal das Gesamtchlor (G) bestimmen, zum anderen durch die schonende Einwirkung alkalisch wirkender Reagenzien abspaltbares Chlor (A), das gleich ist der Summe von $^1/_5$ des Gesamtchlors vom DDT und $^3/_6$ des Gesamtchlors vom HCCH.

Von der Betrachtung weiterer Möglichkeiten zur Bestimmung anderer Mengenverhältnisse von abspaltbarem Chlor wird abgesehen, weil sie sich bisher als weniger geeignet erwiesen.

Die rechnerische Auswertung dieser Verhältnisse führt zu den Beziehungen: % HCCH = 0,9113 (5A—G), % DDT = 3,33 (G—2A).

Die Genauigkeit der Resultate, die nach den Formeln von Perkow sowie den hier mitgeteilten erhalten werden, hängt von der Schärfe der Chlorbestimmungen und dem Mischungsverhältnis der Wirkstoffe ab. Der letzte Umstand liegt im Wesen der indirekten Analyse begründet, deren Ergebnisse in dem Maße an Sicherheit abnehmen, wie das Mischungsverhältnis von 1:1 abweicht.

Zur Gesamtchlorbestimmung ist in dieser Hinsicht nichts zu bemerken. Anders ist es bei der Bestimmung von abspaltbarem Chlor. Hier fanden wir nicht immer reproduzierbare Werte, worauf bereits in einem früheren Aufsatz[2] hingewiesen wurde. Bei der Untersuchung von reinem p-DDT (Fp. 108° C) und HCCH (Fp. 112,5—113° C) für sich allein und im Gemisch fanden wir bei der Einwirkung von methanolischer und alkoholischer Kalilauge in Konzentrationen von 0,1 n bis 1,0 n bei verschiedener Reaktionszeit und Temperatur häufig zu hohe Werte für abgespaltenes Chlor. Es ergaben sich bei beiden Produkten etwa gleiche Abweichungen

um 0,1—2,5% von der Theorie. Versuche mit organischen Basen wie Pyridin, Monoäthanolamin, Chinolin u. a. brachten keine besseren Ergebnisse. Einigermaßen annehmbare und reproduzierbare Werte erhielten wir nur bei Mischungsverhältnissen der Wirkstoffe von der Größenordnung 1:1 bis 1:3. Hier wurden bei Modellversuchen im allgemeinen 95—103% der eingewogenen Wirkstoffe wiedergefunden (siehe Ausführungsbeispiel unten). Bei anderen Mischungsverhältnissen, z. B. 1:9, ergaben sich für den kleinen Anteil völlig unbrauchbare Ergebnisse.

Zu noch besseren Resultaten gelangten wir mit einem anderen Verfahren auf colorimetrischer Grundlage, welches HCCH neben DDT zu bestimmen gestattet. Es beruht auf der kürzlich beschriebenen Nachweismethode für Gammexan[3]. Hierüber werden wir demnächst berichten.

Ableitung der Berechnungsformeln.

x = % DDT; y = % HCCH; Cl = 35,457; M_D = 354,56 = MG des DDT; M_H = 290,85 = MG des HCCH; A = % abspaltbares Clohr; G = % Gesamtchlor.

Es lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$\text{I.}\quad \frac{\text{Cl}}{M_D}x + \frac{3\,\text{Cl}}{M_H}y = A$$

$$\text{II.}\quad \frac{5\,\text{Cl}}{M_D}x + \frac{6\,\text{Cl}}{M_H}y = G$$

Die Auflösung nach x ergibt:

$$x = \frac{M_D\,(G - 2A)}{3\,\text{Cl}} = \frac{354{,}56\,(G - 2A)}{3 \cdot 35{,}457}$$

vereinfacht:

$$\%\ \text{DDT} = 3{,}33\ (G - 2A)$$

Die Auflösung nach y ergibt:

$$y = \frac{M_H\,(5A - G)}{9\,\text{Cl}} = \frac{290{,}85\,(5\,A - G)}{9 \cdot 35{,}457}$$

vereinfacht:

$$\%\ \text{HCCH} = 0{,}9113\ (5A - G)$$

In gleicher Weise ergeben sich die Formeln für andere Reaktionsbedingungen, wo andere Bruchteile vom Gesamtchlor abgespalten werden.

Ausführungsbeispiel. Ein aus Kaolin, 3,12% reinem DDT und 1,07% reinem HCCH bestehendes Gemisch ergab nach der von Perkow[1] gegebenen Vorschrift bei der Behandlung mit 0,2 n alkoholischer KOH A = 0,67% abspaltbares Chlor. Nach Carius wurden G = 2,24% Gesamtchlor gefunden.

$$\text{gef. \% HCCH} = 0{,}9113\ (5 \cdot 0{,}67 - 2{,}24) = 1{,}01\%$$
$$\text{gef. \% DDT} = 3{,}33\ (2{,}24 - 2 \cdot 0{,}67) = 3{,}0\%$$

Literatur.

[1] Perkow, W.: Diese Z. **134**, 267 (1951). — [2] Weber, E.: Diese Z. **132**, 26 (1951). — [3] Weber, E.: Diese Z. **134**, 32 (1951).

Dr. E. Weber, Witten/Ruhr, Pferdebachstraße 72.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Infrarotanalyse. In einer Arbeit über *Infrarotspektren von Mineralien und anderen anorganischen Verbindungen* haben John M. Hunt, Mary P. Wisherd und Lawrence C. Bonham[1] eine Methode für die Infrarotanalyse entwickelt. Die Analysenprobe wird zu Partikeln von einem mittleren Durchmesser von 5 μ zermahlen und als dünner Film auf ein Steinsalzfenster gebracht. Ist die Partikelgröße kleiner als die benutzte Wellenlänge, dann erhält man Absorptionsspektren, ist sie größer, dann entstehen Transmissionsspektren, bei denen das eingestrahlte Licht bis auf einige Wellenlängen von den Partikeln zerstreut wird. Die Transmissionsstrahlen sind substanzcharakteristisch und können für analytische Arbeiten eingesetzt werden, wenn die Partikelgröße kontrolliert wird. Die Verfasser trennen feingemahlene Partikel durch Sedimentation. Es werden 4 Transmissionsspektren von Filmen mit einer Partikelgröße über 20 μ von Mineralien (Quarz, Montmorillonit, Calcit und Dolomit) mit 64 Absorptionsspektren von Filmen mit einer Partikelgröße unter 5 μ von Mineralien, polymineralischen Sedimenten und anorganischen Chemikalien im Bereich von 2 μ bis 16 μ aufgenommen. Als Registrierinstrument dient ein Baird-Modell-B-Doppelstrahlinfrarot-Spektrometer. Nach eingehender Beschreibung der Präpariertechnik werden abschließend einige empirische Beziehungen zwischen Spektrum und Molekülstruktur mitgeteilt. So ergibt sich z. B., wenn das Atomgewicht des Kations verschiedener Carbonate gegen die Wellenlänge der starken 11 μ-Bande auf halblogarithmischem Papier aufträgt, ein nahezu geradliniger Anstieg mit wachsendem Atomgewicht.

Die Infrarot-Absorptionsspektren einiger Langketten-Fettsäuren, Ester und Alkohole untersuchen O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight und Daniel Swern[2]. Da die bisher bekannten Spektren von aliphatischen Langkettenverbindungen bis auf wenige Ausnahmen nur einen begrenzten Bereich umfassen, oder der Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials nicht bekannt ist, ergab sich die Notwendigkeit, diese im Bereich von 2—15 μ aufzunehmen. Die für einige einfache ungesättigte Langketten-Fettsäuren, Ester und Alkohole erzielten Ergebnisse, werden mitgeteilt und diskutiert. Für die Aufnahmen wird ein Beckmann-IRZ-Infrarot-Spektralphotometer benutzt. Die vier untersuchten Klassen von Verbindungen können an Hand ihrer spezifischen spektralen Eigenschaften leicht unterschieden werden; ebenso die trans- und cis- oder gesättigten Verbindungen innerhalb einer jeden Klasse, während für die letztgenannten eine Unterscheidung schwierig ist. Besonders interessant ist der spektrale Einfluß von Assoziationen der Säuremoleküle durch Wasserstoffbrücken, die selbst bei ziemlich hoher Verdünnung in unpolaren Lösungsmitteln stattfinden. Sie bewirken, daß die bei 3 μ erwartete OH-Bande fehlt und dafür mit der CH-Valenz-Frequenz der Carboxylgruppe bei 3,3 μ zu einer Bande bei 3,7 μ verschmilzt. Auffallend ist ferner, daß die OH-Valenz-Frequenz des flüssigen Alkohols der Öl-Säure bei 3 μ bei Verdünnung an Intensität verliert und sich nach 2,7 μ verschiebt. Nach Ansicht der Verfasser könnten die vorliegenden Untersuchungen über den ursprünglich verfolgten Zweck

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1478 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1498 (1950).

hinaus, nämlich als Leitfaden für die spektrochemische Analyse zu dienen, Möglichkeiten für ein systematisches Studium von Fettsystemen eröffnen.

J. van Calker.

Eine Kombination von Fraktionierung und Ultrarot-Spektroskopie schlägt Mary Frances Bell[1] für die *Bestimmung von Paraffinen und Naphthenen* in Petroleum-Fraktionen im Siedebereich bis 270° F (etwa 130° C) vor. Es werden fast alle Isomeren getrennt erfaßt.

Der Ultrarot-Analyse geht die Vorbereitung der Proben voraus, welche aus einer Perkolation über Silicagel zur Entfernung der Aromaten, Fraktionierung durch Kolonnendestillation und Mischung der Fraktionen besteht. Die Mischung der Fraktionen erfolgt — nach kurzer Prüfung kleiner Proben — so, daß die Erkennung der Bestandteile durch Ultrarot-Spektroskopie nebeneinander gut möglich ist. — Benutzt werden Fenske-Kolonnen, und zwar im Siedebereich bis 215° F (= etwa 100° C) solche mit 80 Böden und einem Kolonneninhalt von 8 ml bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 150 ml pro Stunde und einem Rückflußverhältnis bis 100° F (= etwa 37° C) von 20 : 1, bis 150° F (~ 65° C) von 50 : 1, darüber bis zum Siedeende 100 : 1. Im Siedebereich über 215—270° F (~ 100—130° C) kommt eine Kolonne mit 200 Böden zur Anwendung, deren Inhalt 30 ml beträgt. Die Destillationsgeschwindigkeit beträgt 100 ml pro Stunde bei einem Rückflußverhältnis von 50 : 1 bis 228° F (~ 109° C) und von 200 : 1 für den Rest der Destillation. Die Eichung der Ultrarot-Spektrometer wird beschrieben, und Versuche mit Standardmischungen ergeben gute Näherungswerte. Schließlich wird über aufschlußreiche Untersuchungen von Naphtha-Fraktionen berichtet. — Die Arbeit bringt insgesamt quantitative Bestimmungen von 3 n Paraffinen, 34 Isoparaffinen, 22 Cyklopentan- und 10 Cyklohexanhomologen.

Atomgruppen in Kohlenwasserstoffen bestimmen R. R. Hibbard und A. P. Cleaves[2] durch *Absorptionsmessungen im kurzwelligen Ultrarot* (1,10—1,25 μ) auf Grund der Vorstellung, daß die molekularen Absorptionskonstanten organischer Verbindungen sich additiv aus den Inkrementen der Radikalgruppen zusammensetzen, aus denen sich das Molekül aufbaut. Da nach F. W. Rose[3] die Inkremente für jedes Radikal innerhalb einer bestimmten Körperklasse nahezu konstant sind, lassen sie sich durch Absorptionsmessungen an mehreren bekannten Körpern einer Klasse bestimmen, die aus den betreffenden Gruppen zusammengesetzt sind. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung folgender Gruppen: $-CH_3$, $-CH_2-$ und $=CH-$ (arom) in Paraffinen, Naphthenen und Aromaten. Für die Messungen genügt ein verhältnismäßig einfaches handelsübliches Spektrometer mit kleinem Prisma, das für den vorliegenden Zweck etwas umgebaut wurde. Es wurden 55 sehr reine Kohlenwasserstoffe untersucht. Als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff, der im Bereich von 1,10—1,25 μ keine meßbare Absorption zeigt. Das Absorptionsmaximum der paraffinischen CH_2-Gruppe liegt zwischen 8220 und 8280 cm^{-1}, das der paraffinischen CH_3-Gruppe zwischen 8360 und 8390 cm^{-1}, das der aromatischen CH-Gruppe zwischen 8670 und 8775 cm^{-1}. Mit Hilfe dieser Zahlen kann die Zahl der CH_3-, CH_2- und der aromatischen CH-Gruppen in Kohlenwasserstoffen mit recht großer Genauigkeit gefunden werden. Wegen zahlreicher Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die Analyse der Gemische von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. beim Krackprozeß von Petroleumderivaten auftreten, läßt sich nach D. Milsom,

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1005 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 486 (1949).
[3] J. Res. Natl. Bur. Standards **20**, 129 (1938).

W. R. Jacoby und A. R. Rescorla[1] mit Hilfe einer *Kombination von Ultrarot- und Massenspektrometeruntersuchung* durchführen. Die beiden Verfahren ergänzen sich insofern sehr gut, als das Massenspektrometer genaue Werte für Gemische liefert, die keine Isomeren haben, während umgekehrt das Infrarotspektrometer gerade für die Feststellung der Isomeren das genauere Instrument ist. Die Intensitätsmaxima im Massenspektrometer (M_i) und die optischen Dichten im Infrarotspektrometer (D_i) lassen sich beide als Summen entsprechend den folgenden Gleichungen darstellen:

$$M_i = \sum_{j=1}^{n} S_{ij} X_j \text{ und } D_i = \sum_{j=1}^{n} A_{ij} X_j.$$

Darin bedeuten X_j die Molenbrüche, Sij die Empfindlichkeitskoeffizienten des Massenspektrometers und A_{ij} die Eichkoeffizienten des Infrarotspektrometers. Wenn alle Werte für das Massenspektrometer und das Infrarotspektrometer vorliegen, so erhält man 2 n Gleichungen mit n Unbekannten. Da aber nur n Gleichungen erforderlich sind, kann man aus den vorhandenen Messungen die genauesten auswählen, also die Infrarotwerte für die Isomeren, die Massenspektrometerwerte für die Bestandteile ohne Isomeren.

Bei der Eichung des Infrarot-Gerätes werden die Absorptionswerte für alle Gase bei denjenigen Wellenzahlen bestimmt, die den Maxima der gut zu bestimmenden Verbindungen entsprechen. Hierbei erfolgt sorgfältige Druck- und Temperaturkontrolle. Die Eichung erstreckt sich über alle Drucke von Null bis zu dem doppelten Wert des Druckes, bei dem die Analysen ausgeführt werden. Die Abweichung vom idealen Gaszustand wird berücksichtigt, ebenso die Temperatur. Der Molenbruch ergibt sich durch Division dieses korrigierten Eichdruckes für ein Einzelgas durch den Gesamtdruck bei der Analyse. Die Eichkoeffizienten ergeben sich durch Division der Absorptionskonstanten durch die berechneten Molenbrüche. Diese Koeffizienten werden aufgetragen gegen die Absorptionskonstante. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate kennzeichnet einen Wert A. Die Neigung der Kurve wird berechnet und zur Korrektion der beobachteten Absorptionswerte verwendet. — Mit dem Massenspektrometer werden die Spektren analysenreiner Gase bestimmt und die Empfindlichkeitskoeffizienten durch Division der Intensitätsmaxima („peak heights") durch die beobachteten Drucke ermittelt. Notwendig ist die Korrektion der Intensitätsmaxima durch Abzug derjenigen Teilbeträge, die von schweren Isotopen herrühren. Die so korrigierten Intensitäten werden als „mono peaks" bezeichnet. Das Massenspektrometer wird mit n Butan geeicht, und zwar bei folgenden Werten für den Quotienten Masse : Ladung : 58, 38, 28 und 26. Aus täglichen Messungen wird ein Mittelwert des Verhältnisses $S : S_i$ für die Druck-Korrektion gebildet: $Pi = P \cdot \frac{S}{S_i}$. Hierin ist S_i der Empfindlichkeitskoeffizient des laufenden Versuchs, S derjenige vom Eichtage. Weitere Korrekturen werden erwähnt und die Berechnung wird kurz beschrieben. — Ergebnisse werden mitgeteilt von der Untersuchung analysenreiner C_4-Kohlenwasserstoffe, von Mischungen aus C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffen, und, unter Vergleich lediglich der Ultrarot-Massenspektrographie mit der reinen Massenspektrographie, von Betriebsdestillaten.

Für die Analyse leichter Kohlenwasserstoffe C_2 bis C_4 empfiehlt M. J. O'Neal, jr.[2] zur genauen Erfassung der Monoolefine ebenfalls eine *Kombination des massenspektrometrischen Verfahrens mit der Ultrarotanalyse*. Er bedient sich hierzu einer einfachen Gesamtdruck-Berechnung und eines vereinfachten Eichverfahrens. Im

[1] Analytic. Chemistry **21**, 547 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 991 (1950).

Gegensatz zu C. E. Starr und Trent Lane[1] werden auch die die cis- und trans-Isomeren des 2-Butylens gesondert ermittelt. Für die wichtigsten Körper konnte im häufigsten Konzentrationsbereich das Beersche Gesetz ohne Korrektion angewandt werden. Vergleichende Untersuchungen führen zu günstigen Ergebnissen in allen Fällen, in denen der Gehalt an Pentylen und C_6-Kohlenwasserstoffen nicht über 3% liegt. Auch im Bereich der Gasolin-Kohlenwasserstoffe kann das kombinierte Verfahren oft mit Vorteil angewandt werden. W. Schmieden.

Massenspektrometrie. Um den *Gehalt an isotopischen Stickstoff* N^{15} massenspektrometrisch zu bestimmen, beschreiben W. R. Vaughan, W. T. Boyd, D. J. McCane und G. J. Sloan[2] ein Verfahren, bei welchem der Stickstoff gasförmig entwickelt, ähnlich wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas durch reines CO_2 aus dem Reaktionsgefäß verdrängt und in einem Nitrometer über Kalilauge aufgefangen wird. Von dort kann er in Sammelröhren übergeführt und bis zur massenspektrometrischen Prüfung aufbewahrt werden. Das Verfahren wird zunächst zur Bestimmung des in Nitrit- oder Ammoniumionen enthaltenen isotopischen N^{15} ausgearbeitet. Die Entwicklung erfolgt hier nach der Reaktion $NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$. Die verwendete Apparatur ist abgebildet. Erweiterungen der Methode auf andere stickstofferzeugende Reaktionen werden vorgeschlagen. Z. B. werden selektive Desaminierung und Dumas-Verbrennung diskutiert und Modifizierungsvorschläge gemacht.

Bei Routineanalysen von Stickstoff mit wechselndem N^{15}*-Gehalt mit dem Massenspektrometer* muß man einen Bezugsstandard zur Verfügung haben. Dieser Bezugsstandard wird nach S. Soloway[3] aus atmosphärischer Luft gewonnen. Da Sauerstoff das Emissionsvermögen des Wolframdrahtes beeinträchtigt, wird der Sauerstoff durch Fiesersche Lösung[4] entfernt. Fiesersche Lösung erhält man durch Zugabe von 2 g Anthrachinon-β-sulfosaurem Natrium und 15 g Natriumdithionit zu 20 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Wasser. 5 ml dieser Lösung werden in einen 15 ml-Kolben, der mit einem Hahn verschlossen werden kann, gegeben, dann wird der Hahn geschlossen. Nach 2 Std kühlt man das Kölbchen in einem Trockeneisbad und läßt dann das Gas in das Massenspektrometer ein. Bei vorsichtiger Bereitung kann die Lösung 4—5mal benutzt werden.

Die so hergestellten Proben enthielten 0,382 Atom% N^{15}, unter 0,01 Vol% Sauerstoff und 0,8 Vol% Argon. Der Fehler in der Stickstoffbestimmung betrug 0,001 Atom%. Der Unterschied gegenüber den Nierschen Messungen[5] von etwa 5% führt der Verfasser auf die unterschiedliche Aufnahmetechnik zurück.

Die qualitative Analyse organischer Substanzen mit dem Massenspektrometer gründet sich auf das Auftreten charakteristischer Massenspektren für jede Verbindung. Höhere Massenzahlen als das Molgewicht der Verbindung können, abgesehen von geringen, isotopisch bedingten Überschreitungen von 1—2 Masseneinheiten, nicht vorkommen. Beim Auftreten leerer Räume im Massenspektrum können die dort molgewichtsmäßig hingehörenden Substanzen ausgeschlossen werden. Auch bei Stoffen, für die keine Spektren greifbar sind, lassen sich daher Reinheitsprüfungen ausführen.

Durch das API-Projekt 44 ist jetzt eine größere Reihe organischer Verbindungen auf ihre Massenspektren untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 572 (1949); vgl. diese Z. **131**, 464 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 508 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 386 (1951).
[4] L. F. Fieser: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2639 (1924); vgl. diese Z. **72**, 320 (1927).
[5] A. O. Nier: Phys. Rev. **77**, 789 (1950).

S. M. Rock[1] sind qualitative Spektren für Paraffine, Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, S-, Cl- und N-haltige Verbindungen, Cycloparaffine, Olefine, Diolefine, Acetylene und Aromaten angegeben; insgesamt für über 270 Substanzen.

Bezugsquelle für „Catalog of Mass Spektral Data": D. V. Stroop, American Petroleum Institute, 50 West 50th Street, New York 20, N. Y.

Benzindestillate und Petroleumfraktionen können nach R. A. Brown[2] mit dem Massenspektrometer (verwendet wurde das Gerät 21—101 der Consolidated Engineering Co.) bei geändertem Einlaßsystem nach Gruppen analysiert werden. Analytische Daten wurden von vielen Paraffinen, Cycloparaffinen, großen Teilen der Monoolefine, Aromaten und einer Gruppe, die als „coda-type" bezeichnet wird und aus Cyclomonoolefinen, Diolefinen und Acetylenen besteht, erhalten. Die Berechnung von Aromaten mit ungesättigten Seitenketten wurde nicht ausgeführt, trotzdem kann die Konzentration leicht geschätzt werden. Normalerweise sind diese Verbindungen abwesend, doch bei katalytisch gecrackten Benzinen sind sie bis zu 6% aller Aromaten vorhanden. Monoolefine werden von Cycloparaffinen durch eine Hilfsbestimmung wie Bromzahl oder besser Nitrosierung unterschieden.

Die angegebenen Eichdaten können von anderen Massenspektrometern verwendet werden, sie stimmen mit den im API Research Project No. 44 angeführten gut überein. Zur Analyse kommen Verbindungen von C_4—C_{16}. Eichsubstanz ist n-Butan bei Masse 43. Auf Grund der einzelnen Substanzspektren werden gewisse Massen-Ionenausschläge (Peaks) addiert: Σ 41 für die Massen 41, 55, 69, 83. Σ 43 für 43, 57, 71, 85. Σ 53 für 53, 54. Σ 67 für 67, 68, 81, 82, 95, 96. Σ 69 für 69, 83, 97. Σ 71 für 71, 85, 99. Σ 77 für 77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, usw.

Für Paraffine wird Σ 43, für Cycloparaffine und Monoolefine Σ 41, für Aromaten Σ 77, und für „coda"-Produkte Σ 67 benutzt. Σ 69 und Σ 71 sind zur Gegenkontrolle der Paraffine und Cycloparaffin-Monoolefine geeignet, Σ 53 für „coda"-Produkte.

Sämtliche Hähne am Massenspektrometer wurden durch Glasfritten-Quecksilber- und Teflon-Ventile ersetzt. Die zu analysierende Probe wird durch Tieftemperaturdestillation von Substanzen bis zu einschließlich C_5 befreit. Der Destillationsrückstand wird in das Massenspektrometer eingeführt. Diese Vorbehandlung ist erforderlich, um Fehler bei der Analyse, die durch die leichte Verdampfbarkeit entstehen würden, auszuschalten.

Eine synthetische Probe aus 76 Bestandteilen von C_6—C_{12}, mittleres Molgewicht etwa C_8, wurde analysiert mit 0,2—1,0% Fehler vom richtigen Vol%-Wert. Die Olefine wurden aus der Differenz bestimmt, indem eine Aufnahme der Originalprobe und eine nach Entfernung der Olefine durch Nitrosierung verglichen wurden. Niedrig siedende Anteile werden aus Silicagel-Fraktionen gesondert analysiert.

Fehler treten stärker bei enggeschnittenen Proben auf, bei größerem Siedebereich gleichen sich die Fehler aus. Eine weitere Fehlerquelle ist der Mangel an Eichsubstanzen vom Typ der Olefine, besonders der Cyclomonoolefine, diese treten besonders in katalytisch gecrackten Destillaten auf. Im allgemeinen kann man mit einem Fehler von $\pm$ 4% rechnen. Für eine komplette Analyse sind 3 Arbeitsstunden erforderlich.

Es wird ein genaues Berechnungsbeispiel gegeben. 8 Diagramme für Bezugsempfindlichkeiten gegenüber n-Butan und 6 Tabellen mit Substanzspektren geben Berechnungsunterlagen. J. Rasch.

Analysiert man *sauerstoffhaltige Verbindungen mit Hilfe des Massenspektrometers* nach den gleichen Methoden, die bei den Kohlenwasserstoffen angewendet werden,

[1] Analytic. Chemistry **23**, 261 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 430 (1951).

dann treten nach A. Langer und R. E. Fox[1] Ungenauigkeiten auf. Die Eichungsspektren sind unzuverlässig, die nötigen Evakuierungszeiten werden sehr groß. Um Adhäsion der Proben an den Wänden der Apparatur zu verringern, verwendeten die Autoren ein Spektrometer mit elektrisch geheiztem Glasmantel (Asbestumhüllung, Heizdraht, Thermokreuze zur Temperaturkontrolle). Zwischen die selbstfraktionierende dreistufige Öldiffusionspumpe und das Spektrometer wurde ein besonders konstruierter, in ein Dewarsches Gefäß tauchender Ausfriertopf geschaltet. Er verhindert eine Rückdiffusion von an den Wänden kondensierten Molekülen bei Rückgang der Kühlung. Kühlmischung war Trockeneis mit Äthylenglykol-monoäthyläther. Auf diese Art wurden für Mischungen von Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Methylformiat und Methylal gute Resultate mit Abweichungen von 1—2% vom Sollwert für die einzelnen Komponenten erhalten.

R. Lang.

Die Analyse von Festsubstanzen (rostfreien Stählen) mit dem Massenspektrometer führen J. G. Gorman, E. J. Jones und J. A. Hipple[2] mit Hilfe einer Vakuum-Hochfrequenzfunken-Ionenquelle nach A. J. Dempster[3] aus. Die Bauweise geben A. E. Shaw und W. Rall[4] an. Das Spektrometer besteht aus einem elektrischen Feld von 45° und einem Magnetfeld von 180°, die hintereinander geschaltet sind. Um die starken Ionenstromschwankungen der Ionenquelle auszugleichen, ist zwischen elektrischem und magnetischem Feld eine Meßsonde eingeführt. Die Höhe des Ionenauffängerstromes wird elektrisch mit dem Meßsondenstrom automatisch in einer Schaltung verglichen, die von A. O. Nier, E. P. Ney und M. G. Inghram[5] angegeben wurde. Die daraus resultierenden Ströme werden nach Verstärkung mit einem Tintenschreiber aufgezeichnet. Bei kleinen Ausschlägen war der Schreiber nicht mehr genügend genau und wurde durch Nullkompensation mit Potentiometern und Galvanometer ersetzt. Die Apparatur wird anderenorts genau beschrieben.

Wie bei optischer Spektroskopie ist ein Bezugselement erforderlich. Die Autoren beziehen der Einfachheit halber die Konzentration der anderen Elemente auf die Eisenkonzentration, da eine absolute Bestimmung der Menge der jeweiligen Komponente nicht möglich ist. Zuerst wird daher eine bekannte Probe abgefunkt. Für Chrom wurde Masse 52, für Eisen 56 und für Nickel 58 verwendet. Die relativen Ionenströme betrugen in diesem Falle für Cr = 56,6; für Fe = 100,0; für Ni = 14,2; Spurenelemente wurden nicht berücksichtigt. Auf Isotopenhäufigkeit und Isotopenüberschneidung korrigiert ergibt sich die relative Zahl der Atome im Ionenstrahl für Cr = 62,0; Fe = 100,0; Ni = 18,7. Durch Verwendung der Atomgewichte erhält man die relative Gewichtskonzentration im Ionenstrahl. Da die einzelnen Atomarten verschieden leicht Ionen bilden, ist die Zusammensetzung des Ionenstrahls von der Analysensubstanz um den Ionisationsfaktor verschieden. Dieser beträgt hier bei Chrom 1,50, bei Eisen 1,00 und bei Nickel 0,89 und wurde aus der chemischen Analyse errechnet (Cr 38,5; Fe 100,0; Ni 22,1). Für die weiteren Analysen wurden die so gewonnenen Faktoren gebraucht.

Die Durchschnittsabweichung der massenspektrometrischen Analysen untereinander beträgt bei 4—5 Aufnahmen 0,01—0,5%, die relative Differenz gegenüber der chemischen Analyse 0,14—6,3%.

Nach 5wöchigem Betrieb haben sich die Kalibrierungen nicht merkbar geändert. Die Linearität in bezug auf die Konzentration erleichtert die Eichung bedeutend.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1032 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 438 (1951).
[3] Rev. Sci. Instr. **7**, 46 (1936).
[4] Rev. Sci. Instr. **18**, 278 (1947).
[5] Rev. Sci. Instr. **18**, 294 (1947).

Mit besonderen Einrichtungen ist das Wechseln der Analysenproben in ein paar Minuten möglich, so daß Ergebnisse sehr schnell erhältlich sind. J. Rasch.

Chromatographie. Von D. F. Durso, E. D. Schall und R. L. Whistler[1] wurde eine Vorrichtung beschrieben, mittels der *chromatographische Trennungen automatisch* ausgeführt werden können. Die Apparatur führt praktisch die Trennung selbst größerer Substanzmengen selbsttätig durch: Eine Reihe von Behältern mit den erforderlichen, verschiedenen Elutionsmitteln ist über einer Säule angeordnet und ihr angeschlossen, durch elektrisch gesteuerte Ventile aber gesperrt. In gleicher Weise sind unter Vakuum befindliche Behälter entsprechend der Zahl der Fraktionen über Sperrventile an das untere Ende der Kolonne angeschlossen. Im Vorversuch werden Menge des Adsorbens und des Elutionsmittels ermittelt und abgemessen eingefüllt. Läßt man die Trennung nun anlaufen und wird der Zeitpunkt erreicht, an dem sämtliches Elutionsmittel eines Behälters auf die Säule aufgebracht ist, so wird durch das Aufhören des Flüssigkeitsstromes ein Lichtstrahl automatisch abgeschaltet, wodurch die Ventile sich schließen, die Ventile der nächsten Fraktion sich aber öffnen und nach Beginn des Strömens auch der Lichtstrahl wieder eingeschaltet wird.

Beliebig viele solcher Vorgänge können aneinander gereiht werden und so die Trennung auch großer Substanzmengen automatisch bewerkstelligen. Die Apparatur hat sich z. B. zur Trennung von Zuckern an Kohle nach Whistler und Durso[2] bewährt.

Kleine Gasmengen können nach E. Cremer und R. Müller[3] chromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt werden, wenn man berücksichtigt, daß beim Hindurchleiten zweier Substanzen durch eine Adsorptionssäule unter genau gleichen Bedingungen die für eine Trennung maßgebliche Beziehung gilt:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = RT \ln \frac{t_2}{t_1} .$$

Das heißt, durch Messen der Durchströmungszeiten beider Substanzen erhält man die für eine Trennung maßgebliche Differenz der Adsorptionsenergie λ, die von der aufgegebenen Menge unabhängig ist. Verwendet man Wasserstoff als Spülgas, so kann der Trennvorgang durch laufendes Messen der Wärmeleitfähigkeit nach dem Durchtritt eines Gasgemisches durch die Säule kontrolliert und beurteilt werden.

Nach diesem Verfahren wurden Trennungen von *Stickstoff, Acetylen, Äthylen, Kohlendioxyd und Vinylchlorid* an Kohle bzw. Silicagel durchgeführt und $\Delta\lambda$-Werte erhalten, die auf 0,02—0,06 kcal/Mol mit Werten von Prior[4] übereinstimmen. Ein Acetylen-Äthylengemisch wurde bei 30° in 7 min quantitativ getrennt. Durch Ausplanimetrieren der Meßkurven (Wärmeleitfähigkeit bzw. Galvanometerausschlag gegen die Zeit) lassen sich Mengen von 1—10 ml leicht auf 1% genau quantitativ bestimmen.

Die chromatographische Trennung farbloser Verbindungen an fluorescierenden Adsorbentien wurde von H. Brockmann und E. Beyer[5] einer allgemeinen Anwendbarkeit nähergebracht. Die Sichtbarmachung der Adsorptionszonen kann durch Anfärben des Adsorbens mit fluorescierenden Verbindungen oder durch innige Vermischung des Adsorbens mit 1—5% einer Leuchtfarbe erreicht werden. Zur

[1] Analystic. Chemistry **23**, 425 (1951).
[2] Whistler, R. L., u. D. F. Durso: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 677 (1950).
[3] Mikrochem. u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 553 (1951).
[4] Prior, F.: Diss. Innsbruck 1947.
[5] Angew. Chem. **63**, 133 (1951).

Anfärbung von Adsorbentien im langwelligen UV eignen sich Morin für Kalk, MgO und Aluminiumoxyd, Berberin für Kieselgel. Für Wellenlängen bis hinab zu 200 mμ hat sich Oxypyren-5,8,10-trisulfosäure an Aluminiumoxyd sehr gut bewährt. Angefärbte Adsorbentien verlieren bei 150° ihre Fluorescenz und können nicht hoch aktiviert werden. Daher sind mit Leuchtfarbe gemischte Adsorbentien oft vorteilhafter. Eine 1%ige Beimischung der Leuchtfarbe K 4 grün/1 ist besonders geeignet. Derartige Adsorptionssäulen sind auch regenerierbar.

Zur Untersuchung der Adsorptionssäulen dient eine Hg-Lampe mit Filter 366 mμ, eine Hg-Niederdrucklampe mit OLDENBERG-Chlorfilter für 253,7 mμ bzw. mit einem Chlorfilter, das zwischen zwei UG-5-Glasscheiben von 1,5 mm Stärke und 8 cm Durchmesser bei einem Abstand von 4 mm eine Lösung von Chlor in reinstem Tetrachlorkohlenstoff enthält.

Zur Prüfung mit Belichtung beliebiger aber kurzer Wellenlänge wird ein Monochromator angegeben und ausführlich beschrieben, bei dem Licht eines Fe-Bogens durch geeignete Einstellung eines Quarz- oder besser NaCl-Prismas spektral zerlegt und auf einem Leuchtschirm aufgefangen wird. Durch Vorbeiführen der Trennsäulen kann die zur Kennzeichnung der Adsorptionszonen passende Wellenlänge leicht ermittelt werden.

Es wird gezeigt, wie auch ohne Anwendung fluorescierender Adsorbentien Chromatogramme farbloser Verbindungen durch Photographieren erhalten werden können: Mit dem Monochromator bestrahlte Adsorptionssäulen adsorbieren an Zonen stärker als an leeren Stellen.

Eine neue chromatographische Säule, ein „Chromatobar", wird von J. M. MILLER und J. G. KIRCHNER[1] beschrieben. Ausgehend von dem Wunsch, gewisse farblos adsorbierende Terpene chromatographisch in größeren Mengen zu trennen und an einer Säule so zu kennzeichnen, daß damit weitere Testproben angestellt werden können, wurde folgendes Verfahren entwickelt:

Für eine Säule der Größe 2,5 × 25 cm werden 18 g Gips mit 72 g Adsorbens kräftig trocken gemischt, mit 135 ml Wasser angerührt, so daß die Mischung leicht gießbar ist, und schnell innerhalb 30 sec in eine Form gegossen, deren Längsmitte ein Glasstab als Träger der Säule darstellt, die aus Metall hergestellt und mit Papier ausgelegt ist. Nach 5 min ist die Säule fest und kann herausgenommen werden. Je nach Wahl des Adsorbens wird die Säule sodann durch Erhitzen getrocknet und aktiviert, eine Kieselsäure-Säule z. B. 8 Std bei 75° C. Sie wird im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Derartige Säulen sind äußerst handlich, sie können mit Sandpapier oberflächig gesäubert, geglättet und an den Enden plan geschliffen werden. Nach Aufbringen von etwa 1 ml der zu chromatographierenden Lösung auf eine Stirnfläche ist die Säule fertig zur Entwicklung.

Zur Entwicklung des Chromatogramms wird die Säule fest auf ein Dreibein gestellt, dessen Auflagefläche aus der gleichen Masse wie die Säule besteht und mit etwas Gips überschichtet ist, und das sich in einem passenden zylindrischen Gefäß befindet, so daß die Säule geschützt ist. Läßt man nun Elutionsmittel auf den Boden dieses „Solvens-Verteilers" fließen, so steigt es capillar durch die Masse des Dreibeins zur Säule, und die am unteren Ende der Säule aufgebrachte Lösung wird von unten nach oben sehr gleichmäßig entwickelt. Anschließend kann aber die Säule zu vielseitigen weiteren Testproben herausgenommen werden, ohne zu zerbrechen oder zu zerfallen.

So konnte z. B. die ausgezeichnete Trennung von Limonen, Terpinylacetat und α-Terpineol in Hexan durch Entwickeln mit Hexan + 15% Äthylacetat dadurch sichtbar gemacht werden, daß die Säule mit Fluorescein besprüht und mit Brom-

[1] Analystic. Chemistry **23**, 428 (1951).

dampf behandelt wurde. Wird die Säule wieder abgeschmirgelt, so lassen sich an ihr noch weitere Identifizierungsreaktionen durchführen. An viereckig gegossenen Säulen können verschiedene Reaktionen an den 4 Flächen vorgenommen werden, ohne daß eine Säuberung notwendig ist.

Über die chromatographische Trennung und ihre Bewertung durch *Beobachtung von Absorptionsintensitätsverhältnissen im UV* wurden von M. Beroza[1] Untersuchungen an dem *Insekticid Wilfordin* ausgeführt. Allgemein verwendet man das Absorptionsvermögen eines angesammelten Eluats, um am Absorptionsmaximum oder -minimum die Trenngüte zu konstatieren. Eine Verfeinerung der Beurteilung kann aber erzielt werden, wenn das Verhältnis der Absorption zweier Fixpunkte eines Spektrogramms beobachtet wird, welches für jede reine Substanz bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes einen konstanten Wert besitzt. In dem Maß, wie eine Verunreinigung hinzutritt, ändert es sich jedoch sehr empfindlich. Hierauf lassen sich einwandfreie Prüfungsmethoden bezüglich der Güte bzw. des Fortschritts einer chromatographischen Trennung und der Reinheit einer abgetrennten Substanz aufbauen.

Werden z. B. 0,5 g Wilfordin nach dem Verfahren von F. Acree und H. L. Haller[2] chromatographiert und die Eluate in 50 ml-Portionen gesammelt, von denen jeweils die letzten 3 ml zur Absorptionsmessung bei 270 und 255 mμ direkt in der Meßküvette aufgefangen werden, so liefert das beobachtete Absorptionsintensitätsverhältnis der Fixpunkte dieser Proben gegen ml aufgetragen ein Maß für die Trennwirkung und die Verunreinigung der einzelnen Fraktionen. Bestimmte Fraktionen können dann abermals gesondert chromatographiert werden, so daß eine Verbesserung der Trennung und erneute Prüfung auf Konstanz des Intensitätsverhältnisses möglich ist. So konnten z. B. in kryst. Wilfordin zwei Hauptbestandteile nachgewiesen und in höchster Reinheit isoliert werden.

Es ist nach diesem Verfahren mit einem Minimum an Substanz und Zeit leicht möglich, wirksamste Trennung zu erzielen. Durch Auswahl dreier Fixpunkte kann die Empfindlichkeit des Verfahrens gesteigert werden.

Die Trennung und Bestimmung niederer Fettsäuren durch Verteilungschromatographie gelingt nach W. S. Wise[3] direkt in wäßriger Lösung an Silicagel[4], wenn die wäßrige Lösung an einer geringen Menge Silicagel adsorbiert auf die Säule aufgebracht und dann erst mit den verschiedenen organischen Elutionsmitteln behandelt wird. Zum Beispiel kann ein Gemisch von *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure* in folgender Weise leicht getrennt und analysiert werden:

Die wäßrige Lösung, die etwa 1 mVal Säure enthalten soll, wird mit der gleichen Menge Silicagel (etwa 5—10% des Gewichts der Säule) sorgfältig zu einem Pulver vermischt und auf eine Silicagel-Säule gebracht (10 g), die mit verd. Salzsäure und Chloroform angesetzt, mit einem Filterpapier bedeckt ist und oberhalb so viel Chloroform enthält, daß die Substanzzugabe bedeckt wird. Nach Anpressen der Zugabe werden die Säuren durch 3 Portionen von je 1 ml Chloroform in die Säule gespült und dann in üblicher Weise entwickelt, eluiert und durch Titration mit 0,01 n Natronlauge unter Rühren mit einem CO_2-freien Luftstrom analysiert.

Buttersäure und Propionsäure werden als erste mit reinem Chloroform eluiert. Mit 5 Vol% Butanol enthaltendem Chloroform wird dann Essigsäure und schließlich mit Benzol, welchem 10% Butanol zugesetzt sind, auch Ameisensäure eluiert.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1507 (1950).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1608 (1950).

[3] Analyst (Lond.) **76**, 316 (1951).

[4] Bei dem von A. C. Neish (Canad. J. Rev. **27** B, 6 [1949]) angegebenen Verfahren müssen die Fettsäuren zunächst in organischen Lösungsmitteln gelöst werden.

Die chromatographische Trennung der flüchtigen geradkettigen Fettsäuren von C_4 bis C_{10} nach einer Halbmikromethode hat H. J. Nijkamp[1] aufbauend auf der Methode von L. L. Ramsey und W. J. Patterson[2] angegeben. Da die Methode mit der Güte des als Adsorbens verwendeten Silicagels steht und fällt, ist die Darstellung eines zuverlässig arbeitenden voluminösen Präparates der Dichte 0,12—0,14 genau angegeben:

200 ml Wasserglas (d = 1,35) werden mit 400 ml Wasser und etwas Methylrot und unter Rühren mit so viel 10 n Salzsäure versetzt, daß die Lösung mindestens ½ Std rosa bleibt. Die gefällte Kieselsäure wird in der Lösung verrieben unter weiterem Zusatz von 10 n Salzsäure bis Thymolblau-Papier sauer anzeigt. Die Kieselsäure wird abfiltriert, Cl-frei gewaschen, durch Waschen mit 96%igem Alkohol so lange entwässert, bis der Waschalkohol 93%ig ist (Beobachten des Brechungsindex) und schließlich mit etwa 100 ml absolutem Alkohol weiter entwässert (bis zu 95%igem Waschalkohol). Dann wird bei 75—80° einige Stunden getrocknet, zuletzt bei 105° bis zur Gewichtskonstanz.

Die chromatographische Bestimmung wird folgendermaßen vorbereitet: Eine Fettprobe, die 5—40 ml 0,01 n flüchtige Fettsäure enthält, wird mit NaOH in säurefreiem Alkohol verseift, der Alkohol wird abgedampft und die Seife in heißem Wasser gelöst. Von der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Lösung werden 60—75 ml im Wasserdampfstrom abdestilliert und das Destillat sehr sorgfältig und weitgehend abgedampft. Durch Zugabe von 100 mg gepulvertem $KHSO_4$ werden die Säuren in Freiheit gesetzt und mit 5 Portionen je 0,2 ml Isooctan extrahiert. 0,1—0,2 ml der vereinigten und auf 1 ml aufgefüllten Anteile dienen zur Prüfung auf den Totalsäuregehalt durch Titration mit 0,005—0,01 n Natriumäthylatlösung und Phenolphthalein, so daß eine 0,1 mVal entsprechende Menge der Lösung zur Chromatographie abgemessen werden kann.

Die Trennsäule wird wie folgt bereitet: 400 mg präpariertes Silicagel werden mit je 0,02 ml Wasser und Bromkresolgrünlösung (200 mg in 25 ml Methanol mit Ammoniumhydroxyd bis zur Grünfärbung versetzt) im Mörser verrieben und langsam mit noch etwa 0,9 ml Methanol versetzt derart, daß das Pulver sich noch trocken anfühlt. Es wird dann mit Isooctan angerührt und in ein 6 mm weites Rohr von 250 mm Länge eingefüllt, wobei unter einem Überdruck von 300 mm Hg eine etwa 75 mm hohe Säule entsteht. Nach Aufbringen der Probelösung wird mit Isooctan entwickelt. Zufolge der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Säuren zwischen Isooctan und Methanol werden sie von C_4 nach C_{10} mit wachsender Schnelligkeit eluiert. Bromkresolgrün zeigt jeweils die Wanderung der einzelnen Säuren an, für deren Elution ein charakteristisches „Stufenvolumen" an Isooctan maßgebend ist, mit dessen Hilfe die Säuren identifiziert werden können. Den genauen Gehalt gibt wiederum eine Titration des Eluats an.

Reine Säuren wurden zu ± 1% wiedergefunden. In Gemischen lag der Fehler bei maximal etwa 3%. In einer Probe von 500 mg Butter konnte ein Gehalt von 1,1% Caprinsäure, 0,95% Caprylsäure, 1,51% Capronsäure und 2,99% Buttersäure einwandfrei bestimmt werden.

Sulfonierte Azofarbstoffe lassen sich nach R. M. Hanson und C. W. Gould[3] vorteilhaft chromatographisch trennen, wenn als Adsorbens ein Gemisch von 1 Gew.-Teil Talkum mit 2 Teilen Cellulose (Hyflo Super-Cel) verwendet wird. Die Säule wird mit Wasser angesetzt. Nach Aufbringen der Farblösung wird das Chromatogramm je nach Farbstoff mit einer Lösung von 0,25—10% Pyridin in Wasser entwickelt und anschließend mit Pyridin, Äthanol oder Wasser eluiert.

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 325 (1951).

[2] J. Ass. Offic. Agr. Chemists **31**, 139 (1948).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 670 (1951).

Die optimale Entwicklerkonzentration muß empirisch ermittelt werden, da z. B. bei einem Gemisch von Kongorot und Kongo-Korinth bei steigender Pyridinkonzentration eine Umkehr der Eluierbarkeit erfolgt: Bei 5% Pyridin wird zuerst Kongo-Korinth, bei 10% Pyridin sehr leicht und zuverlässig Kongorot eluiert. Durch Vorwaschen der Säule mit 5 m Natronlauge kann unter sonst gleichen Bedingungen (10% Pyridin) wieder die umgekehrte Trennung erzielt werden.

Die Versuche wurden an einer Reihe von Mono-, Bis- und Tris-Azofarbstoffen vorgenommen. Die Adsorptionsaffinität hängt von der Zahl und Stellung der funktionellen anionischen Gruppen im Molekül ab. K. Cruse.

Ein Verfahren zur Bestimmung und Trennung der Hexachlorcyclohexane unter Zuhilfenahme der Chromatographie wird von C. Granger und J.-P. Zwilling[1] angegeben. Während man früher[2] mit Nitromethan getränkte Kieselsäure als Adsorptionsmittel anwendete, fanden Granger und Zwilling, daß Nitromethan überflüssig ist, wenn das Kieselgel eine bestimmte Menge, am besten 15—20% adsorbiertes Wasser enthält. (Diese Wassermenge soll bei 125° in 48 Std weggehen). Das Kieselgel wird nach der Methode von Gordon[3] wie folgt hergestellt: Man verdünnt 500 ml filtrierte Wasserglaslösung (D ~ 1,37) mit 1000 ml Wasser und fügt dazu unter Rühren 120 ml Salzsäure (22° Bé), derart, daß die Gesamtzugabe 4 min dauert. Nach 3 Std saugt man durch einen Büchner-Trichter, verteilt den Rückstand in 100 ml Salzsäure (22° Bé) und 1000 ml Wasser, läßt 24 Std stehen, filtriert wieder und wäscht das Gel mit Wasser, bis p_H 6 erreicht ist. Hierauf trocknet man 24 Std bei 125°, verkleinert bis auf 200 Maschengröße, siebt ab und trocknet vor Gebrauch nochmals 24 Std bei 125° C. Schließlich fügt man die oben angegebene Menge Wasser zu und mischt gut durch. Für die Adsorptionssäule verwendet man ein Pyrexglasrohr von 20 mm innerem Durchmesser und 250 mm Länge, das etwa 50 g Kieselgel aufnehmen kann. Das Rohr ist über der Kieselgelfüllung auf etwa 28 mm ⌀ erweitert und oben mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein inertes Gas eingeleitet werden kann. Als Lösungs- und Eluierungsmittel dient Petroläther (30—50° Siedegrenzen) für alle Isomeren außer dem δ-Isomeren. Dieses wird mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert. Man mischt 50 g Kieslegel im Porzellanmörser innig mit 150 ml Petroläther, bringt den Brei in die Säule und drückt den Petroläther-Überschuß mit Hilfe von Stickstoff aus der Säule. Die zu untersuchende Probe, die 0,15—0,25 g γ-Isomeren enthalten soll, wird 3 mal mit je 10 ml Petroläther ausgeschüttelt, indem man jedesmal zum Sieden erhitzt und wieder abkühlen läßt. Der unlösliche Rückstand, der die α- und β-Isomeren enthält, wird getrocknet und gewogen. Die Lösung bringt man auf die Säule, hierauf Petroläther als Eluierungsmittel und sammelt 20 ml-Fraktionen der durchlaufenden Lösung. Der Stickstoffdruck wird so eingestellt, daß etwa 600 ml Petroläther je Stunde durch die Säule gehen. Nach Eluierung des γ-Isomeren gibt man CCl_4 auf die Säule und fängt Fraktionen zu 100 ml auf. Die einzelnen Fraktionen werden verdampft und die Rückstände gewogen. Die Identifizierung erfolgt nach dem Aussehen der Krystalle und nach den Schmelzpunkten (α ... 156° C, $\beta > 300°$, γ ... 113° C, δ ... 138° C, Hepta 85—86° C, Octa 147—149° C). Unter den optimalen Verhältnissen (15—20% adsorbiertes Wasser im Kieselgel) erhält man nacheinander Octachlorcyclohexan, dann ein Heptachlorcyclohexan vom Schmelzpunkt 85° C, hierauf α-Hexachlorcyclohexan (von dem sich aber ein großer Teil im unlöslichen Rückstand befindet), γ-Isomeren, ein Hepta vom Schmelzpunkt 157° C, schließlich das β-Isomere (von dem sich aber auch ein großer Teil im unlöslichen Rückstand befindet).

[1] Bull. Soc. chim. France **1950**, 873.
[2] Vgl. diese Z. **131**, 219 (1950).
[3] Biochem. J. **37**, 79 (1943).

Bei der Elution mit CCl_4 erhält man schließlich das δ-Isomere. Zwischen α- und γ-Isomeren gibt es eine Reihe von Fraktionen (60—100 ml), die überhaupt nichts enthalten, so daß eine scharfe Trennung der beiden Isomeren erfolgt. Zur Elution werden insgesamt etwa 600—1000 ml Petroläther benötigt, Dauer ungefähr $1\frac{1}{2}$ Std. Beleganalysen zeigen, daß die γ-Bestimmung mit einem relativen Fehler von etwa 1—2% möglich ist. Das Verfahren dürfte sich auch für Mikrobestimmungen eignen.

A. Kurtenacker.

J. Sternberg, J. Colas und T. Kahn[1] haben die *chromatographische Trennung der Milchbestandteile* an kleinen Milchmengen näher untersucht und im einzelnen folgendes Verfahren beschrieben:

Als Adsorbens wird ein Gemisch aus 2 Teilen Sand und 1 Teil Tonerde (140 g + 70 g) als 300 mm hohe Trennsäule verwendet. Durch Behandeln mit 200 ml Wasser wird die Tonerde in Hydrat übergeführt und dann sofort die auf 10% verdünnte Milch (50—60 ml) aufgegeben. Die Adsorptionszone kann durch Zugabe von Mischindicator (0,5 g Bromthymolblau + 0,5 g Phenolphthalein + 0,1 g Nilblau + 0,25 g Methylrot in 50 ml 95%igem Äthanol; 1 Tropfen je 1 ml Milchlösung) sichtbar gemacht werden (grün-blau). Mit höchstens 250 ml Wasser wird Lactose vollständig herausgewaschen. Wäßrige Filtrate sind in der Regel völlig fettfrei. Die Fette werden daher anschließend mit einem Gemisch (400—500 ml) aus gleichen Teilen Benzol und Petroläther (ohne Unterdruck) eluiert. Fett wird unabhängig vom p_H-Wert der Adsorptionssäule eluiert. Differenzierter gestaltet sich die Elution der Proteine, die nur an neutraler oder schwach basischer Tonerde quantitativ gelingt und mit 500—800 ml 0,02—0,04 n Natronlauge erfolgt. Unter den angegebenen Bedingungen wird bei Aufgeben der Milchlösung Sättigung der Säule an Protein erreicht, so daß ein Überschuß ins Filtrat geht. Hierbei wird eine selektive Filtration erzielt, da vornehmlich α-Casein adsorbiert wird. Ist die Säule durch Nachspülen mit Wasser von aller Lauge befreit, kann man nach Aufgeben von 25—30 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung anorganisches Phosphat mit 1,5 bis 2 n Schwefelsäure eluieren, das unabhängig vom p_H-Wert der Säule adsorbiert wird.

J. Valentin und G. Kirchübel[2] haben die Chromatographie zur *Arzneimittel- und Arzneipflanzenanalyse* herangezogen und verwenden hierbei als Adsorbens einzig und allein Aluminiumoxyd nach Brockmann, dessen Adsorptionsaktivität nach dem Vorschlag von Lennartz[3] festgestellt wird, indem man auf eine mit Petroläther eingefüllte Säule von 8 × 60 mm 2 ml einer 0,1%igen Lösung von Sudanrot in Petroläther (KP 35°) und danach noch 1 ml Petroläther gibt. Bei einer Sauggeschwindigkeit von 20 Tropfen je Minute bildet sich bei einem hochaktiven Oxyd 15 mm unter dem oberen Rand eine 1,8 mm breite rote Zone, bei inaktivem Adsorbens verteilt sich das Sudanrot über die ganze Säule. Als Standardtest wird eine 2 mm breite Zone 15 mm unter dem oberen Rand vorgeschlagen.

Interessant ist eine neue Methode zum Sichtbarmachen der Chromatogramme farblos adsorbierter Substanzen, die sich an das Farbkopplungsverfahren von Lederer[4] für Phenole anlehnt. Auch hier wird die Farbreaktion organischer Substanzen mit Eisen(III)-chlorid ausgenutzt. Wird eine bekannte Menge Aluminiumoxyd mit einer durch Anreiben von Eisen(III)-chlorid mit Äther hergestellten Lösung getränkt, so treten bei geeigneter Konzentration an Fe^{+++} (z. B. 1,75 mg je g Al_2O_3) nach Aufbringen der zu trennenden Substanzen (20--200 mg je 5—6 g Al_2O_3) deutlich gefärbte Zonen auf. Mit geeigneten organischen Lösungsmitteln

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 942 (1951).

[2] Arch. Pharmaz. **284**, 114 (1951).

[3] Angew. Chem. **59**, 158 (1947).

[4] Lederer: in Zechmeister, Die chromatographische Adsorptionsmethode, 1938.

können dann die adsorbierten Substanzen farblos und schmelzpunktsrein eluiert werden. Auf diese Weise wurden z. B. getrennt: *Salicylsäure von Benzoesäure*, deren Methylester voneinander, *Protocatechusäure von Salicylsäure, Vanillinsäure, von Kaffeesäure bzw. von Gallussäure*, ferner *Salicylsäure von Acetylsalicylsäure, Zimtsäure. Anissäure und Vanillinsäure.*

R. E. H. Nicholas[1] berichtet von eingehenden Untersuchungen über die chromatographische *Trennung und Identifizierung von Porphyrin-Methylestern* unter standardisierten Bedingungen mittels MgO oder $MgCO_3$, Al_2O_3 oder auch $CaCO_3$. Als wesentliche Ergebnisse sind hervorzuheben:

Eine zufriedenstellende Trennung der Isomeren der Ester des Uroporphyrins oder des Coproporphyrins war nicht erzielbar. Grundsätzlich sind Porphyrinester um so leichter eluierbar, je kleiner die Zahl der Carboxylgruppen im Stammolekül ist. An MgO und $MgCO_3$ ist diese Reihenfolge jedoch umgekehrt, so daß hier Uroporphyrinester die Säule zuerst verlassen. Dicarboxylporphyrinester verhalten sich gleichartig in Lösungsmitteln, in denen sie von Uro- und Coproporphyrinestern getrennt werden. Im Anschluß an ihre Isolierung an MgO oder $CaCO_3$ können jedoch in einem zweiten Trennungsgang auch Proto-, Deutero- und Meso-Porphyrinester mit Chloroform-Methanol-Gemischen getrennt werden: Mit 0,5 ml Methanol in 100 ml Chloroform wird die Mesoform, mit einer auf 2 ml erhöhten Methanolmenge auch Deuteroporphyrinester eluiert. Bei 3 ml Methanol in 100 ml Chloroform verläßt auch Protoporphyrinester die Säule.

Es haben sich folgende Elutionsmittel bewährt: An MgO und $MgCO_3$ vor allem Chloroform-Methanol-Gemische obigen Gehalts und Benzol-Methanol-Gemische mit 4—10 Vol% Methanol. An Al_2O_3 sind Benzol-Chloroform-Gemische 1 : 1 zur Elution von Coproporphyrinester oder 10 : 1 für Dicarboxylporphyrinester besonders geeignet. Die erforderliche Zusammensetzung der Eluier-Gemische hängt von der Güte der Adsorbentien ab. Auch Methanol kann als Zusatz zum Benzol verwandt werden, allerdings muß dies in wesentlich geringerer Konzentration erfolgen (z. B. 100 : 1). Auch Petroläther (40—60°)-Chloroform-Gemische haben sich bewährt.

An $CaCO_3$ können Dicarboxylester bereits durch reines Benzol eluiert werden. Mit Benzol-Chloroform-Gemischen lassen sich auch Coproporphyrinester abtrennen und durch Chloroform mit 1% Methanol werden auch Uroporphyrinester langsam eluiert.

Reines Benzol ist an MgO, $MgCO_3$ oder Al_2O_3-Säulen unwirksam. An MgO und $MgCO_3$ wurden auch mit Benzol-Chloroform-Gemischen ohne Methanolzusatz keine Trenneffekte beobachtet. K. Cruse.

Zur chromatographischen Analyse von Chlorophyll-Lösungen nimmt K. Wendel[2] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[3] Stellung, um vornehmlich die Einwände gegen sein Verfahren zu erörtern. Die Anwendung von Kartoffelstärke als Adsorbens statt Puderzucker bietet große Vorzüge und Sicherheit für die chromatographische Analyse. Die Zuverlässigkeit der Komponententrennung ist spektralanalytisch bewiesen. Der Vergleich photometrischer und colorimetrischer Meßmethoden macht es wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Absolutwerte bei der Colorimetrie in der zusätzlichen physiologischen Schwankung der Augenempfindlichkeit zu suchen ist. Diese Methode ist daher zu verwerfen. Allein zuverlässig ist die photometrische Messung. H. Freytag.

---

[1] Biochemic. J. **48**, 309 (1951).

[2] Planta (Berl.) **37**, 604 (1950).

[3] Wendel, K.: Z. ges. Naturwiss. **6**, 327 (1940). — Diss. München 1940. — Planta (Berl.) **36**, 71 (1948).

Für die quantitative Trennung und Analyse kleiner Mengen von *Anthocyanidinmischungen (Malvidin, Petunidin, Delphinidin)* mit Hilfe der Verteilungschromatographie in einer Kieselsäure-Kolonne, eignen sich nach E. C. Spaeth und D. H. Rosenblatt[1] 10%ige Phosphorsäure als unbewegliche wäßrige Phase und eine Mischung von *w* g Phenol in *w*/2 ml Toluol als bewegliche nicht wäßrige Phase. Es erwies sich als zweckmäßig die bewegliche Phase mit der wäßrigen Phase zu sättigen, um Veränderungen der Kieselsäure (Durchsichtigkeit im oberen Teil der Kolonne) zu verhindern.

Mischungen von 1—5 mg von jedem Anthocyanidin wurden hergestellt, so daß die Gesamtmenge etwa 5—9 mg betrug. Nach Auflösen in 1 ml Methanol, der 0,25% Orthophosphorsäure enthielt, wurde die Lösung auf 50 ml mit der nichtwäßrigen Phase verdünnt. Da diese Anthocyanidinlösungen lichtempfindlich sind, wird die chromatographische Trennung im verdunkelten Raum durchgeführt. Beschickung der Kolonne: Für eine Kolonne von 10 cm Länge schüttelt man im Scheidetrichter etwa 1,4 ml 10%ige Phosphorsäure, gesättigt mit der nicht wäßrigen Phase und 2,6 g frisch getrocknete Kieselsäure mit 7 Teilen der nicht wäßrigen Lösung und 1 Teil der wäßrigen Phase und läßt absitzen. Mit Hilfe einer kleinen Menge der nicht wäßrigen Phase spült man die Kieselsäure in das Chromatographie-Rohr, legt an die Spitze des Rohres einen Druck von 30 cm Hg bis die wäßrige Phase gerade unter der Oberfläche der Kieselsäure verschwunden ist. 0,306 ml der oben angeführten Anthocyanidinmischung wird vorsichtig in die Kolonne gegossen und erneut ein Druck angelegt. Sobald die Lösung unter der Oberfläche der Kolonne verschwunden ist, fügt man nicht wäßrige Phase hinzu, um die Farbstoffbänder zu entwickeln. Zunächst zeigt sich ein einzelnes rotes Band im oberen Teil der Kolonne, das sich beim Abwärtswandern in 3 verschiedene Bänder teilt. Das am schnellsten wandernde Band ist Malvidin, das langsamste Delphinidin. (Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Malvidin-Petunidin-Delphinidin = 1,05 : 0,66 : 0,23). Es wird solange von der Elutionsflüssigkeit hinzugefügt, bis alle 3 Bänder aus der Kolonne herausgelöst sind. Die Konzentration der Anthocyanidine in jeder Lösung wird spektrophotometrisch bei 550 mμ bestimmt.

Der Durchschnittsfehler bei der Trennung, einschließlich der spektrophotometrischen Messung beträgt etwa 2,1%.

Die Anwendung der Trennung von Malvidin, Petunidin, Delphinidin auf natürliche Stoffe, z. B. Wein und Trauben, die diese Anthocyanidine in Form ihrer Mono- und Diglucoside, den Anthocyanine, enthalten, ist in Entwicklung.

Lieselotte Bauer.

Die Chromatographie von Vitamin A und Derivaten mit aluminiumoxydhaltigem Filtrierpapier beschreiben S. P. Datta und B. G. Overell[2]. Filtrierpapier (Whatman Nr. 54) wird in eine Lösung von 65 g Aluminiumsulfat in 1000 ml getaucht, anschließend in 2 n Ammoniak und dann 5 Std in fließendem Wasser behandelt. Das Papier wird bei 90° getrocknet. Das Chromatogramm wird in einer Stickstoffatmosphäre mit Petroläther (80—100°) entwickelt und mit Carr-Price-Reagens besprüht. Es empfiehlt sich, reines Vitamin A zum Vergleich mitlaufen zu lassen. Bis zu 1 μg Vitamin A kann nach dieser Methode noch erfaßt werden. L. Acker.

Eine echte *chromatographische Trennung von Metall-Ionen* kann nach A. K. Al-Mahdi und C. L. Wilson[3] nur bei Komplexverbindungen der Ionen mit organischen Reagenzien erreicht werden, und wenn es sich nicht um einfache Ionenaustausch-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1321 (1950).

[2] Biochemic. J. **44**, XLIII (1949); vgl. auch diese Z. **135**, 60 (1952).

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 218 (1951).

vorgänge handelt. Es wurden daher binäre und ternäre Gemische von Cu, Fe, Co und Ni über ihre Komplexverbindungen mit Diäthyldithiocarbamat chromatographiert (Farben der Komplexe: dunkelbraun, rotbraun, grün und gelbgrün). Hierzu werden die in wäßriger Lösung gefällten Komplexverbindungen mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird durch eine trockene Säule (4 × 250 mm) Tonerde, die bei 250—300° aktiviert ist, etwa 1 ml der Lösung chromatographiert und mit Chloroform entwickelt. R_f-Werte zeigen, daß die Trennung Cu-Ni nur unvollkommen gelingt. Das gleiche gilt trotz hinreichend verschiedener R_f-Werte für die Fe-Ni-Trennung. Zum qualitativen Nachweis reicht die Trennung aber in jedem Fall aus. Zur quantitativen Bestimmung werden die Komplexverbindungen entweder durch Chloroform (Fe durch Aceton) eluiert, oder die Säule wird zerlegt, und die Eluate werden colorimetriert. Da Diäthyldithiocarbamat-Komplexe anderen Farbkomplexen in der Empfindlichkeit unterlegen sind, wird die Genauigkeit der Bestimmung erhöht, wenn die Komplexe mit Bromwasser und konz. Salpetersäure in Nitrate übergeführt und nach anderen bekannten Methoden colorimetriert werden. K. Cruse.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Bestimmung von Brom und Chlor in pflanzlichen Nahrungsmitteln verwenden I. Bellucci und R. de Gori[1] das maßanalytische Verfahren von I. Bellucci[2]. Vor der Zerstörung der organischen Substanz wird das frische Untersuchungsmaterial mechanisch zerkleinert und bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die alkalisierte Substanz wird in einem Nickeltiegel in der Hitze verascht. Der Zerstörungsprozeß wird beschleunigt durch wiederholte Zugabe von verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung, sowie durch Zugabe des doppelten Gewichtes an Sand. Man erhitzt bis zur vollständigen Verdunstung des Wassers, läßt abkühlen und pulverisiert. Nach Kontrolle auf vollständige Veraschung wird die Asche mit Alkali ausgelaugt und die Brom- und Chlorbestimmung im Filtrat durchgeführt.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes in Früchten und anderen pflanzlichen Lebensmitteln veraschen R. B. Campbell und E. G. Young[3] mit konzentrierter Schwefelsäure und relativ großen Mengen an Wasserstoffperoxyd. Das vorhandene Jod wird als solches in Freiheit gesetzt und mittels Luft- und Dampfstrom in Alkali enthaltende Vorlagen übergetrieben. Man oxydiert mit Brom zu Jodat und bestimmt dieses jodometrisch.

Zur Bestimmung dient die abgebildete Glasapparatur mit Schliffverbindungen. Alle Reagenzien und Flüssigkeiten müssen absolut jodfrei sein. Das verwendete Wasser und der Alkohol werden nach Zugabe von etwas Kaliumcarbonat aus einer Glasapparatur destilliert. 20 g des getrockneten Untersuchungsmaterials werden zusammen mit 200 ml Schwefelsäure (50 Vol%) in den Kolben *A* (Abb. 1) gebracht. Nach sorgfältiger gleichmäßiger Verteilung wird der Kolben an die Apparatur angeschlossen. Der zur Luftkühlung vorgesehene Kühler wird oben mit einem Schliffstopfen verschlossen. Durch den mit Dreiwegehahn versehenen Trichter *B* läßt man 250 ml konzentrierte Schwefelsäure zufließen. Eine innige

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 56 (1949).
[2] Vgl. diese Z. **132**, 450 (1951).
[3] Canad. J. of Res. (Sec. F.) **27**, 301 (1949).

Durchmischung des Kolbeninhaltes erzielt man mit Druckluft, die vor dem Durchströmen der Apparatur die Gaswaschflasche *D* mit 50 ml 10%iger Natronlauge passiert. Je nach Intensität der Reaktion erwärmt man den Kolben mit einem Bunsenbrenner. In vielen Fällen ist in diesem Stadium die Wärmezufuhr von außen nicht erforderlich. Durch den Trichter *B* gibt man nach und nach 75 ml Perhydrol. Wenn die Reaktion nachzulassen beginnt, wird von außen stärker erwärmt. Nach vollständiger Verbrennung werden die Waschflaschen *C*, die mit je 10 ml einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3 mit dest. Wasser zur Paste angerieben mit redest. Äthanol [95%] extrahiert, getrocknet und mit dest. Wasser zur gesättigten Lösung angesetzt) und mit 40 ml dest. Wasser beschickt waren, von der Apparatur gelöst. Ihr Inhalt wird in eine Abdampfschale übergeführt und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit Äthanol extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Diesen Rückstand löst man in Wasser, gibt 3—4 Tropfen Bromwasser (aus Brom p. a. und redest. Wasser) hinzu und erhitzt den Ansatz nach Ansäuern mit Schwefelsäure (20 Vol%) zum Vertreiben des Bromüberschusses. Die Bestimmung erfolgt nach Zugabe von Jodid und Stärkelösung mit 0,001 n Thiosulfatlösung (1 ml = 21,2 μg Jod) aus einer Mikrobürette mit 0,01 ml-Teilung. Bei Beachtung der Vorsichtsmaßnahmen ergaben Blindansätze keine Jodreaktion.

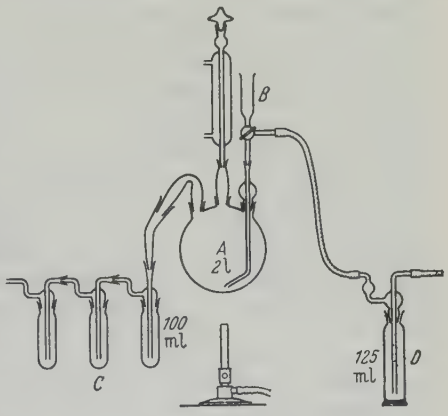


Abb. 1.

Die Methode hat sich den Autoren bei der Analyse des pflanzlichen Materials bewährt. Bei Doppelbestimmungen und einem Jodgehalt des Untersuchungsgutes von wenigstens 100 μg/kg (= 2 μg Jod in 20 g Einwaage) betrug die Abweichung $\pm$ 2%, bei niedrigerem Jodgehalt — 50 bis 100 μg/kg — sinkt die Genauigkeit auf $\pm$ 5%. Mit gleichem Fehler wurde zugesetztes Jod wiedergefunden. K. Gaede.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. Paul Heermann: *Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Anleitung zur chemischen und koloristischen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilveredlungsindustrie.* Achte, neubearbeitete Auflage von Andreas Agster. VI, 438 Seiten mit 55 Abbildungen. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951. Preis Ganzleinen DM 34,50.

Das jetzt in 8. Auflage vorliegende Buch hat sich seit 50 Jahren in der Praxis bewährt und bei der Fülle der darin behandelten Untersuchungen ist zu erwarten, daß auch in Zukunft die Interessenten es gern benutzen werden. Infolge der vielseitigen Entwicklung der Textilveredelungsindustrie mußten wesentliche Teile der letzten Auflage verändert werden, wobei die persönlichen Erfahrungen des Verfassers von besonderem Wert waren. Im allgemeinen Teil wurden die Abschnitte p_H-Messung, Viskosität, Maßanalyse, Aräometrie und Colorimetrie zum Teil wesentlich erweitert, zum Teil neu aufgenommen. Bei den färbereichemischen

Untersuchungen wurden die Abschnitte Textilveredelungsmittel den heutigen Verhältnissen angepaßt. Die Untersuchung der Faserstoffe sowie Enzyme und Fermente wurde durch einen Abschnitt über die mikroskopische Faseruntersuchung erweitert, der Abschnitt über Faserschädigungen wesentlich ergänzt.

Die Ausstattung des Buches ist gut, ein ausführliches Sachverzeichnis erleichtert seine Benutzung. Das Erscheinen der neuen Auflage ist daher zu begrüßen.

Rudolf Sieber: *Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie.* Zweite Auflage. XI, 900 Seiten mit 199 Abbildungen und 2 Tafeln. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951. Preis geb. DM 72,—.

Der Inhalt des umfangreichen Buches gliedert sich wie folgt: Zunächst wird die Untersuchung des Fabrikationswassers besprochen. Dann folgen die Untersuchung der Rohfaserstoffe, die chemischen Untersuchungsmethoden der Natron- und Sulfatzellstofferzeugung sowie der Sulfitzellstofferzeugung. Anschließend werden die Untersuchung der Holzstoffe und der ungebleichten Holz- und Halmzellstoffe, der gebleichten Zellstoffe und die Untersuchungsmethoden in der Bleicherei und in der Papiererzeugung geschildert. Zum Abschluß wird die Untersuchung von Abwässern erörtert. Im Anhang wird u. a. besprochen: die Herstellung von Normal- und sonstigen Lösungen sowie von Reagenzien, die Anwendung von Kationenaustauschern bei analytischen Bestimmungsverfahren.

Das Buch zeichnet sich dadurch aus, daß alle Methoden sehr ausführlich und kritisch besprochen werden, so daß namentlich jüngere Chemiker eine vorzügliche Einführung in alle Fragen erhalten. Gleichzeitig werden aber auch dem Erfahrenen immer wieder Hinweise für zukünftige Aufgaben und Entwicklungen gegeben. Auch andere Fachkreise wie z. B. die Agrikulturchemie werden diese Angaben mit größtem Nutzen verwenden können, da mit besonderer Sorgfalt das ausländische Schrifttum herangezogen worden ist. Gleichzeitig ist die Darstellung klar und übersichtlich, so daß jeder Leser das Buch mit großer Befriedigung aus der Hand legen wird, zumal auch die Ausstattung vorzüglich ist. A. Gehring.

Zur Analyse von carburiertem Wassergas veröffentlicht M. Shepherd[1] die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen, die einerseits auf dem gewöhnlichen *chemisch-volumetrischen Wege*, anderseits *mit Hilfe des Massenspektrometers* (MS) in 51 amerikanischen Laboratorien durchgeführt wurden. Häufigkeitsdiagramme für die jeweils gefundenen, einzelnen Werte vermitteln eine gute Übersicht.

Bei der früher durchgeführten Analyse von Naturgas erwies sich das Massenspektrometer dem chemischen Verfahren eindeutig überlegen[2]. Bei dem jetzt untersuchten Wassergas ist das nur in bezug auf die Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe und des Sauerstoffs der Fall. Für Äthylen geben beide Verfahren übereinstimmende Werte, beim chemischen Verfahren zeigen sich kleine Differenzen, je nachdem mit Bromwasser oder mit rauchender Schwefelsäure absorbiert wird. Für Wasserstoff ergeben sich nach beiden Verfahren stark streuende Werte, für Kohlenoxyd sind die MS-Werte sehr unbefriedigend, bei den chemischen Werten weichen die Ergebnisse nach der Verbrennungs- und Absorptionsanalyse im Mittel um etwa 0,5% voneinander ab. Die Stickstoffbestimmung gibt nach dem chemischen und dem MS-Verfahren stark streuende Werte, für Kohlendioxyd sind die Werte nach beiden Verfahren im Mittel richtig, die Reproduzierbarkeit ist bei den chemischen Werten etwas besser. Die aus den Einzelbestimmungen berechneten Werte für den Heizwert und das spezifische Gewicht sind bei dem chemischen Verfahren besser reproduzierbar als bei dem MS-Verfahren. W. Schmieden.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 885 (1950).

[2] Shepherd, M.: Analytic. Chemistry **19**, 635 (1947).

Zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxyd in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgasen machen P. R. Thomas, L. Donn und H. Levin[1] davon Gebrauch, daß sich alle Kohlenwasserstoffe außer Methan mit flüssigem Stickstoff kondensieren lassen. Die nicht kondensierten Anteile, bestehend aus Kohlenstoffmonoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Methan, werden mittels einer Töplerpumpe abgesaugt, in der Bürette des in der Originalarbeit wiedergegebenen Apparates gemessen, mit einem inerten Gas verdünnt und in Absorptionspipetten weiter behandelt. Man befreit sie zunächst in 33%iger Kalilauge von Säuredämpfen, beseitigt in alkalischer Pyrogallollösung den Sauerstoff und absorbiert dann das Kohlenstoffmonoxyd zunächst in salzsaurer Kupfer(I)-chloridlösung und dann in Kupfer(I)-sulfat-β-naphtholsuspension. Die Kupfer(I)-chloridlösung enthält im Liter 75 g Kupfer(I)-chlorid und 600 ml konzentrierte Salzsäure. Die Kupfer(I)-sulfat-β-naphtholmischung wird in der käuflichen Form[2] verwendet. A. Eichler.

Stahl, Eisen. Für die *spektrophotometrische Schnellanalyse*, besonders von *Stahl*, schlagen A. Berger, J. Pirotte, R. Muylle und A. Juliard[3] ein neues Arbeits- und Berechnungsverfahren vor. Das wesentliche Kennzeichen desselben besteht darin, daß der Gehalt an den zu bestimmenden Bestandteilen, etwa Chrom und Nickel, nicht auf die Gesamtsubstanz, sondern auf den wesentlichen Bestandteil, d. h. Eisen, bezogen wird. Bei dieser Methode fällt die Notwendigkeit einer genauen Einwaage, das Neuaufstellen einer Eichkurve bei Wechsel der Küvetten und das wiederholte Entnehmen mehrerer genau abgemessener aliquoter Teile der Gesamtlösung weg. Ist der Eisengehalt nicht von vornherein bekannt, dann wird er ebenfalls spektrophotometrisch bestimmt. Man löst etwa 10 mg feine Späne in 2 ml Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch (7,5%+7,5%), oxydiert mit 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,2) und erhitzt bis zum Abrauchen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser muß die wieder heiße Lösung klar sein. Man kühlt wieder ab, verdünnt auf etwa 10 ml und bringt für die Chrom-, Nickel- und Eisenbestimmung genau je 1 ml in ein bei 15 ml mit Marke versehenes Reaktionsgefäß, führt in die zu photometrierende Verbindung über, füllt auf 15 ml auf und mißt die Absorption in bekannter Weise. (Chrom in gelben Lösungen mit Chromotropsäure, in farblosen mit Diphenylcarbazid, Nickel mit Dimethylglyoxim, Eisen mit Brenzcatechindisulfonat und Aethylendiamintetraacetat in 5%igem Ammoniak.) Die Resultate sind durchschnittlich auf 2% des Absolutwertes genau. A. Eichler.

In einem Bericht über die Mikrochemie im Dienste des Eisenhütten- und Stahlwerkchemikers beschreibt K. Swoboda[4] u. a. Mikroverfahren für die *Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl und von Schwefel in Legierungen und in Sulfiden.* Die Kohlenstoffbestimmung beruht auf der Verbrennung des Stahls im Sauerstoffstrom und der gewichtsanalytischen oder besser gasvolumetrischen Bestimmung des entwickelten Kohlendioxyds. Die Apparatur bietet nichts wesentlich Neues. Bei der Schwefelbestimmung wird die Probe mit konz. Salzsäure zerlegt, der gebildete Schwefelwasserstoff wird in Cadmiumacetatlösung aufgefangen, das gefällte Cadmiumsulfid wird in genau 1 ml $^1/_{40}$ n Jodlösung gelöst und die Farbtiefe dieser Lösung wird im Licht der Quecksilberlampe mit dem Filter Hg 436 gemessen;

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1476 (1949).

[2] Carnegie Steel Co., Pittsburgh, Pa. „Methods of the Chemists of United States Steel Corporation for the Sampling and Analysis of Gases." 3. Aufl., S. 36, 39 (1927).

[3] Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 465 (1950).

[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 813 (1951).

Die Differenz der Farbtiefe der ursprünglichen Jodlösung und der gemessenen ist dem S-Gehalt proportional. Man kann auch den Jodüberschuß mit 0,01 n Thiosulfatlösung zurücktitrieren.

Schließlich wird eine mit A. Eder ausgearbeitete photometrische *Schnellbestimmung von Tantal und Niob* im Stahl kurz beschrieben, die auf eine von N. F. Kriwschlykow und M. S. Platonow[1] angegebene Reaktion der beiden Metalle mit Pyrogallol gründet, wobei beide Metalle eine Gelbfärbung geben. Nach Eder tritt aber die Reaktion mit Niob nur bei niedriger Acidität ein, während Tantal fast ausschließlich nur in stark saurer Lösung färbt. Das aus 2 g Einwaage durch wiederholte Umfällung und Reinigung erhaltene Erdsäurengemisch wird mit $KHSO_4$ aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in 50 ml 8%iger Weinsäurelösung, verdünnt, macht mit Ammoniak gegen Phenolphthalein schwach alkalisch, neutralisiert mit 0,1 n Schwefelsäure, gibt 10 ml dieser Säure im Überschuß zu und verdünnt im 200 ml-Meßkolben zur Marke (Stammlösung). Zur Bestimmung von Niob versetzt man 5 ml der Stammlösung bei 15—20° C mit 5 ml frisch bereiteter 1%iger Natriumsulfitlösung und 2,5 g Pyrogallol. Nach dem Lösen füllt man im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt nach 3 min Wartezeit in 2 cm-Küvette und Filter S 43 gegen eine leere Küvette im Pulfrich-Photometer. Zur Tantalbesimmung versetzt man der 5 ml Stammlösung mit 5 ml schwefelsaurer Ammoniumoxalatlösung [31,5 ml Wasser und 1 ml Schwefelsäure (D 1.84) mit Ammoniumoxalat gesättigt] und 1,2 g Pyrogallol. Die Lösung wird ohne zu verdünnen, wie bei Niob angegeben, photometriert. A. Kurtenacker.

Über den Aufschluß chromhaltiger Eisenlegierungen mit Perchlorsäure und die darauffolgende Chrombestimmung äußern L. Bertiaux, Chataignier, B. Em. Jaboulay, A. Lassieur, Lemoine und Miel[2] verschiedene Ansichten, die auf nicht hinreichend bewiesenen Tatsachen beruhen und sich darum zum Teil widersprechen. Eine Klärung der angeschnittenen Fragen wurde von den Autoren nicht beabsichtigt. R. Lang.

Über die Methoden zur Bestimmung der Einschlüsse im Stahl führten M. Lacombe und J. Varetto[3] vergleichende Untersuchungen aus. Das elektrolytische Verfahren, bei dem mit einem Elektrolyten von der Zusammensetzung 100 g NaCl, 10 g KBr, 50 g Na-citrat je Liter gearbeitet wird, gestattet sehr rasche Arbeitsweise. Bei Anwendung von 10 V und 20—25 Amp. werden in 1 Std etwa 20 g Stahl unter Zurücklassen der Einschlüsse gelöst. Man ist also bei der Untersuchung des Ungelösten nicht auf Mikromethoden angewiesen. Man behandelt den Rückstand zunächst mit heißer 10%iger Salzsäure, wobei sich die Silicide, Sulfide, Nitride des Eisens mit einem kleinen Anteil von FeO lösen. Der verbleibende Rückstand wird mit 10%iger Na_2CO_3-Lösung erhitzt. Dabei gehen SiO_2 (aus dem Si-Gehalt des Stahls) und Aluminiumnitrid in Lösung. Der jetzt erhaltene Rückstand wird mit Salzsäure und Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Hierauf raucht man mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und wägt wieder. Die Differenz ist SiO_2 aus den Einschlüssen. Der Glührückstand wird mit $KHSO_4$ und dann mit Na_2O_2 aufgeschlossen. In der Lösung der Schmelze werden Fe, Mn, Cu, Ti, Cr, Al nach bekannten Verfahren colorimetrisch bestimmt. Die Werte für FeO fallen bei dem elektrolytischen Verfahren zu niedrig aus, für Stähle mit unlöslichen Carbiden eignet sich das Verfahren nicht.

Bei dem Lösungsverfahren mit Jod in wäßriger Lösung erhält man im allgemeinen zu niedrige SiO_2-Werte. Al_2O_3 wird mit Jod in wäßriger Lösung etwas

[1] Ž. prikl. Chim. **10**, 184 (1937); durch Chem. Zbl. **1937**, II, 2221.
[2] Chim. anal. **33**, 129 (1951).
[3] Rev. Métall. **48**, 199 (1951).

niedriger als mit Jod in alkoholischer Lösung gefunden. Die MnO-Werte stimmen bei beruhigtem Stahl gut die FeO-Werte sind mit Jod in alkoholischer Lösung immer höher als mit Jod in wäßriger Lösung; es handelt sich in der alkoholischen Lösung um einen systematischen durch Adsorption bedingten Fehler.

Die Gesamtmenge der Einschlüsse, ausgedrückt in Sauerstoff, ist bei der Jodmethode und der elektrolytischen Methode niedriger als der bei der Vakuumschmelzmethode oder bei dem Verfahren von Gotta[1] erhaltene Sauerstoffwert. Bei dem Chlorverfahren, das aber unbequem auszuführen ist, werden FeO, MnO und die verschiedenen Carbide richtig erfaßt[2]. A. Kurtenacker.

Wasserstoff in Stahl bestimmen J. Bleton, S. Mischonsniky, G. Coin und P. Bastien[3] nach einem Vacuumextraktionsverfahren, das sich an die von J. Wells und K. Barraclough[4] beschriebene Methode anlehnt. Das Verfahren liefert keine absoluten Werte, eignet sich jedoch besonders für Gießereien und Stahlwerke. Die Bestimmung wird bei 600° durchgeführt, wo das Material beinahe noch den gesamten im flüssigen Stahl befindlichen Wasserstoff enthält[5].

Bei der Bestimmung des Schwefels in Schnelldrehstählen nach dem Entwicklungsverfahren erhält man stets erheblich zu niedrige Werte. B. E. Jaboulay[6] führt dies darauf zurück, daß in diesen Stählen der Schwefel als Eisen(III)-sulfid Fe_2S_3 vorliegt, das durch Salzsäure nach der Gleichung $Fe_2S_3 + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S + FeS_2$ zersetzt wird. Auf Grund von Untersuchungen über den Einfluß der Vorbehandlung der Stähle stellt der Verfasser fest, daß nach Erhitzen auf 1100° genau 66,6%, also $^2/_3$, des Schwefels durch rauchende Salzsäure (D 1,19) als Schwefelwasserstoff freigemacht werden können. Der Schwefel ist zu gleichen Teilen als Eisen(II)- und Eisen(III)-sulfid vorhanden.

Bei der Ausführung der Bestimmung absorbiert der Verfasser den Schwefelwasserstoff in schwach essigsaurer Zinkacetatlösung; das ausgeschiedene Zinksulfid wird mit Jodlösung und Natriumthiosulfat titriert. Um das Übergehen von Salzsäuredämpfen zu verhüten, ist auf den Entwicklungskolben mittels Schliffverbindung ein halb mit Wasser gefülltes Wasch- und Kondensiergefäß aufgesetzt. Um nach Beendigung der Gasentwicklung die letzten Reste von Schwefelwasserstoff aus dem Waschwasser zu entfernen, muß die Lösung im Entwicklungskolben unter Durchleiten von Kohlendioxyd nochmals stark erhitzt werden, so daß auch das Waschwasser ins Sieden kommt. A. Eichler.

Über Methoden zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte in Stählen und Metallen wurde in einer Diskussionstagung unter Leitung von B. M. Fowler[7] derart berichtet, daß jeweils ein Fachmann die von ihm bevorzugt angewendete Methode beschrieb. Nach W. G. Guldner ist das genaueste, aber zeitraubendste Verfahren das Verbrennungsverfahren nach L. A. Wooten und W. G. Guldner[8] in seinen verschiedenen Modifikationen[9]. Man erreicht nach dem Bericht von Guldner bei 0,5 g Einwaage eine Genauigkeit von 0,0002% C. Das Verfahren eignet sich besonders für C-Gehalte unter 0,02%. — Die übliche Makromethode der Kohlenstoffbestimmung kann nach T. C. Bryson mit gewissen Verfeinerungen auch zur Be-

[1] Vgl. diese Z. **129**, 428 (1949).
[2] Vgl. dazu auch diese Z. **128**, 26 (1948); **129**, 428 (1949); **133**, 222 (1951).
[3] Rev. Métall. **48**, 471 (1951).
[4] J. Iron Steel Inst. **155**, 27 (1947); vgl. diese Z. **129**, 431 (1949).
[5] Carney, D. J., Chipman, J. und Grant, N. J., J. Metals **1950**, Trans A.I.M.E.18.
[6] Chim. anal. **33**, 48 (1951).
[7] Analytic. Chemistry **22**, 486 (1950).
[8] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 835 (1942).
[9] Vgl. diese Z. **129**, 446 (1949); **133**, 221 (1951).

stimmung kleiner C-Gehalte dienen. Die Nickelschiffchen aus sehr C-armem Nickel werden im Sauerstoffstrom bei Temperaturen über 800° ausgeglüht. In dem Raum, in welchem die Analysen durchgeführt werden, dürfen Dämpfe organischer Flüssigkeiten nicht vorhanden sein, auch sollen sich in dem Raum nicht viele Personen aufhalten, da die ausgeatmete Kohlensäure Schwankungen in den Resultaten bedingt. Das Alundum-Verbrennungsrohr ist mit einer automatischen Vorrichtung versehen, um Lufteintritt in das geöffnete Rohr zu verhindern. Die Verbrennungsgase werden durch Schwefelsäure und ein Trockenrohr geleitet, das Kohlendioxyd wird dann in gewogenen Ascarit-Röhren absorbiert. Die Wägung der Röhren erfolgt auf einer Halbmikrowaage nach einer Auschlagmethode auf 0,01 mg genau. Um elektrostatische Einflüsse auszuschalten, ist das U-Rohr platiniert und der Raum wird unter hoher Feuchtigkeit gehalten. Die Röhren werden nur mit Handschuhen angefaßt und nicht abgewischt. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt ± 0,0005% C, bei Parallelbestimmungen sind die Abweichungen noch etwas kleiner. — Im National Bureau of Standards wurde eine Methode für große Einwaagen entwickelt, über welche J. L. Hague berichtet. Das Wesentliche ist, daß die auf mehrere Schiffchen verteilte Probe von 5—6 g Gewicht auf einmal in einem kreisenden Sauerstoffstrom verbrannt und das entstandene Kohlendioxyd in kleinen U-Röhren absorbiert wird. Schwefeldioxyd wird an einem Platinkatalysator bei 425—450° zu SO_3 verbrannt, das man mit Mangandioxyd oder Eisenoxyd-Asbest absorbiert. Der verwendete Verbrennungs-Sauerstoff wird sehr sorgfältig gereinigt. Die Verbrennungsdauer beträgt 5—8 min. Die größten Abweichungen der Resultate vom Mittelwert betragen 0,0005%. — Das Leitfähigkeitsverfahren von E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler[1] eignet sich ebenfalls zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte. Die Fehler liegen in der Größenordnung 0,0005—0,001% C, sie sind aber gegenüber dem Sollwert stets etwas zu niedrig. — Um das übliche gasvolumetrische Verfahren der Kohlenstoffbestimmung für kleine Gehalte zu verwenden, verbrennt man nach dem Bericht von H. J. Schmitt in einem Zirkonsilicat-Schiffchen mit Zinn als Beschleuniger. Aus den Verbrennungsgasen wird SO_2 mit Mangandioxyd entfernt. Das Gasvolumeter besitzt einen Wassermantel, in welchem das Wasser durch eine Pumpe in Umlauf gehalten wird. Um den Temperatureinfluß vollständig auszuschalten, benutzt man eine Kompensationsbürette. Man erzielt Genauigkeiten von etwa ± 0,002% C, bei Serienbestimmungen ± 0,0011% C. Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit auf 0,0006% C ist möglich, wenn man die Verbrennung in verhältnismäßig langsamem Sauerstoffstrom und längerer Glühdauer bei erhöhter Temperatur durchführt.

A. Kurtenacker.

Zur volumetrischen Schnellbestimmung von Silicium bzw. Kieselsäure in Stahl und Eisen, Schlacken und Gesteinen fällen H. Gotô und Y. Kakita[2] aus salpetersaurer Lösung mit Flußsäure und Kaliumchlorid als Kaliumsilicofluorid und titrieren dieses mit Natronlauge gemäß der Formel $K_2SiF_6 + 4NaOH = 2KF + 4NaF + Si(OH)_4$. — *Ausführung der Bestimmung*: Man löst 3 g *Stahl oder Eisen* in 60 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure, oxydiert mit 1 g Kaliumchlorat, kühlt mit Eiswasser ab und bringt die Lösung in eine Platinschale. Man verdünnt auf 80 ml, so daß die Lösung etwa 3—4 n salpetersauer wird, gibt 10 ml Flußsäure sowie 6 g Kaliumchlorid zu und rührt bis zur Koagulation des Niederschlags. Nach Zusatz von etwas Filterschleim kühlt man einige Minuten in Eiswasser ab, saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht im wesentlichen durch Dekantieren

[1] Analytic. Chemistry **22**, 445 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951).

[2] Science Reports of the Research Institutes, Tôhoku University, Sendai (Japan). Serie A, **1**, 175 (1949).

achtmal mit 20%iger wäßriger Kaliumchloridlösung aus. Man bringt Niederschlag und Filter in das Becherglas zurück, setzt 50 ml heißes Wasser zu, erhitzt, bis das Papier zerfallen ist, und titriert heiß mit Natronlauge gegen Phenolphthalein. Ein Blindwert ist abzuziehen. Je nachdem, ob der Siliciumgehalt über oder unter 0,5% liegt, verwendet man 0,5 n oder 0,1 n Lauge. Zur Kieselsäurebestimmung *in Gesteinen und säureunlöslichen Schlacken* schließt man die feinpulverisierte Substanz mit Natriumcarbonat auf, löst die Schmelze in Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben. In Flußspat wurden nach dieser Methode bei einem Gehalt von 14,55% Kieselsäure 0,13% zu wenig gefunden. O. Eichler.

Die Bestimmung des Siliciums in Stählen, Gußeisen und Ferrolegierungen nach der Gelatinemethode ist Gegenstand einer Untersuchung von G. Gavioli und E. Traldi[1]. In Abwesenheit von W, Ti, Zr, Nb und Ta ist die Methode von E. Hammarberg[2] vorteilhaft, da man infolge der großen Reinheit der gefällten Kieselsäure auf die Bestimmung der Verunreinigungen durch Abrauchen mit Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure verzichten kann. Sind W, Ti, Zr, Ta und Nb vorhanden, so verunreinigen diese die Kieselsäurefällung mit Gelatine. Daher bietet diese Methode keine merklichen Vorteile gegenüber den üblichen Verfahren. Bei Ferrosiliciumlegierungen führt eine geeignete Modifikation der Gelatine-Methode zu einer Zeitersparnis von wenigstens 6 Std gegenüber den bekannten Verfahren.

Von *Stählen, welche kein W, Ti, Zr, Nb oder Ta enthalten*, löst man je nach dem Si-Gehalt 1—5 g in 30—70 ml Salzsäure (2:1), oxydiert die Carbide mit Salpetersäure und verdampft auf etwa 5 ml. Man nimmt mit 10—20 ml konz. Salzsäure auf, erwärmt auf 50—60° und fällt tropfenweise mit 5 ml Gelatinelösung (1,5 g in 100 ml kalter 1:1 verdünnter Salzsäure gelöst). Man rührt 5—15 min, filtriert *ohne zu verdünnen* und ohne auf beim Abkühlen ausfallende Eisensalze Rücksicht zu nehmen, wäscht 6—8mal mit warmer Salzsäure (5:100) und 2mal mit Wasser. — Ebenso verfährt man bei *Ferrolegierungen*, welche in Säure löslich sind. — Zur Untersuchung von *Ferrotitan* behandelt man 1 g Probe in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale mit 130 ml 1:1 verdünnter, auf etwa 80° C erwärmter H_2SO_4 und oxydiert die Lösung nach beendeter Reaktion mit 20 ml 1:1 verdünnter HNO_3, kühlt auf etwa 60° C ab und fügt tropfenweise unter ständigem Rühren 10ml3%iger frischer, wäßriger Gelatinelösung zu. Zweckmäßig verwendet man einen mechanischen Rührer. — Von *unlöslichen Legierungen (mit $\leqq$ 50% Si)* vermischt man 0,5 g der fein gepulverten Einwaage im Ni-Tiegel mit 5 g Na_2CO_3, erhitzt den bedeckten Tiegel 5 min, läßt auskühlen und trägt 6 g Na_2O_2 ein. Man erhitzt erneut 5 min und beendet den Aufschluß vor dem Gebläse binnen 1—2 min. Liegt eine *Legierung mit $\geqq$ 50% Si* vor, so schmelzt man im Ni-Tiegel 10 g NaOH und 2 g KNO_3. Hierbei neigt man den Tiegel, damit die Schmelze die Tiegelwandung bedeckt. Nach dem Auskühlen trägt man 0,2 g der fein gepulverten Einwaage ein, indem man sie in dünner Schicht verteilt, bedeckt mit etwa 2 g $NaHCO_3$, besprüht mit einigen Tropfen Wasser den Tiegelinhalt, um Materialverluste zu Beginn der Reaktion zu vermeiden. Nach Auflegen des Deckels erhitzt man mit kleiner Flamme, bis sich der Reaktionsbeginn durch Gasentwicklung anzeigt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man zum völligen Schmelzen und setzt dies noch etwa 10 min fort. Den Tiegel mit der erkalteten Schmelze bringt man in eine 700 ml-Porzellanschale, die 80 ml Wasser und 15 ml konz. H_2SO_4 enthält. Nachdem sich der Schmelzkuchen völlig vom Tiegel gelöst hat, wäscht man ihn mit verdünnter H_2SO_4 in die Schale ab. Vorsichtig fügt man 50 ml konz. H_2SO_4 zu und erhitzt zum Sieden. Hierbei engt man die Lösung auf etwa 100 ml ein. Bei Ferrotitan ist es nicht notwendig, das

[1] Metallurg. ital. **42**, 136 (1950).

[2] Jernkont. Annaler **131**, 199 (1947).

Sieden über 5 min auszudehnen und 40—50 ml Wasser zuzufügen. Sonst kühlt man auf 60° C ab, fügt 40—50 ml warmes, destilliertes Wasser zu, mischt kontinuierlich 10 ml der 3%igen Gelatinelösung tropfenweise zu, rührt weiter unter Beibehaltung von 60° C und filtriert die Kieselsäure durch ein doppeltes Rapidfilter, das etwas Filterpapierbrei enthält, der mit Wasser behandelt worden ist, dem auf 10 ml 1 ml der Gelatinelösung zugesetzt war, und wäscht 4mal mit kaltem gelatinehaltigem Wasser (1 ml Gelatinelösung auf 100 ml Wasser), 8—10mal mit 3:100 verdünnter HCl von 60° C und schließlich 2mal mit lauem, destilliertem Wasser. Filter und dessen Inhalt verascht man im Pt-Tiegel und glüht bei 1100—1200° C zur Gewichtskonstanz. Man fügt zum gewogenen Rückstand 10 ml Fluorwasserstoffsäure und 1 ml 1:3 verdünnte H_2SO_4, dampft zur Trockne ein und glüht bei 1100° C. Die Differenz, mit 46,72 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, liefert den Si-Gehalt. H. Freytag.

Über die Bestimmung von Arsen in Eisen, Stahl und Eisenerzen stellte Y. Kakita[1] Untersuchungen an. Wenn größere Arsengehalte vorliegen (0,07—1% und darüber), kann man *Arsen als Sulfid* fällen und in der Lösung des Niederschlages jodometrisch bestimmen. Für die Sulfidfällung aus schwefel- oder salzsaurer Lösung eignet sich Natriumsulfid als Fällungsmittel an Stelle von Schwefelwasserstoff. Anwesendes Eisen stört nicht. Kalium- oder Ammoniumsulfid fällen Arsen nicht vollständig. Der Sulfidniederschlag wird oxydierend gelöst. Das entstandene fünfwertige Arsen wird mit Kaliumjodid aus 2—6 n salzsaurer oder 3—6 n schwefelsaurer Lösung quantitativ zu As(III) reduziert das freigewordene Jod und mit Natriumsulfit (besser als mit Thiosulfat) beseitigt, worauf man alkalisch macht und mit Jodlösung titriert. Molybdän macht die Arsenbestimmung unmöglich, in Anwesenheit von Kupfer muß das gefällte Cu_2J_2 vor der Titration mit Jod abfiltriert werden. — *Bestimmung in Eisen oder Stahl.* Die Lösung von 1 g Probe in Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure wird mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von weißen Nebeln abgedampft, dann neutralisiert, 0,5 n NaOH-alkalisch gemacht und mit 50 ml 10%iger Na_2S-Lösung versetzt. Man läßt nun unter Rühren 6 n oder 12 n Schwefelsäure bis zur Neutralreaktion zufließen und gibt einen Säureüberschuß zu, bis die Lösung 3 n schwefelsauer ist. Nach dem Erwärmen im Wasserbade filtriert man und wäscht mit 1% Na_2S enthaltender 0,5 n Schwefelsäure. Filter und Niederschlag werden im Becherglas mit 10 ml Schwefelsäure und 5 ml Salpetersäure unter portionenweisem Zusatz von Ammoniumpersulfat in der Wärme behandelt, bis Niederschlag und Filterpapier vollständig zersetzt sind und die Salpetersäure abgeraucht ist. Nach dem Abkühlen verdünnt man bis zur Acidität von 4 n Schwefelsäure, filtriert und wäscht mit Wasser. Das Filtrat wird mit Permanganat bis zur rosa Farbe versetzt. Dann gibt man 1 g KJ zu, erwärmt 20 min im Wasserbade, entfärbt nahezu mit 0,1 n $NaSO_3$-Lösung, erwärmt nochmals, kühlt mit Eis und titriert mit 0,1 n Na_2SO_3-Lösung scharf bis zum Verschwinden der Stärkeblaufärbung. Hierauf macht man mit Natriumcarbonat alkalisch und titriert Arsen(III) mit 0,1 n oder 0,02 n Jodlösung.

Zur jodometrischen Bestimmung des Arsens kann man auch zu elementarem Arsen reduzieren, dieses in Jodlösung lösen und den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurücktitrieren. Als Reduktionsmittel verwendet Y. Kakita[2] Zinn(II)-chlorid an Stelle des früher empfohlenen Natriumhypophosphites, das zur Zeit schwer zu beschaffen ist. Versuche zeigten, daß zur quantitativen Reduktion des Arsens in 100 ml Lösung 10 g Zinn(II)-chlorid notwendig sind und daß die Lösung in bezug auf Salzsäure 8,5 bis 9,5 normal sein muß. Unterhalb und oberhalb dieser Säure-

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, **1**, 395 (1949).
[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, **2**, 477 (1950).

konzentration ist die Reduktion unvollständig. Perchlorsäure und Schwefelsäure stören in kleiner Menge nicht, ist aber etwa halb soviel von den Säuren vorhanden wie von Salzsäure, wird die Arsenreduktion unvollständig. Die zu reduzierende Lösung muß ½ Std oder länger auf dem kochenden Wasserbad erhitzt werden.

Zur *Bestimmung des Arsens im Stahl* löst man 1—2-g-Probe in 10 ml Salpetersäure, fügt 10 ml Perchlorsäure zu, dampft bis zum Rauchen ein. Nach dem Abkühlen fügt man 25 ml Wasser und 25 ml 12 n Salzsäure zu, löst die abgeschiedenen Salze, versetzt mit 40 ml 12 n Salzsäure, die 10 g Zinn (II)-chlorid enthalten, erhitzt ½ Std auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Hierauf filtriert man durch einen kleinen Gochtiegel mit Asbestfilter, wäscht 5 mal mit 6 n Salzsäure, dann 5—8 mal mit Wasser. Man bringt den Tiegel samt Niederschlag in ein Becherglas, fügt einen Überschuß an n/30 Jodlösung zu und titriert nach Auflösen des Arsens mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurück. Eine Blindprobe wird gleichzeitig ausgeführt.

Von *Roheisen* oder *Limonit* löst man 2 g in Salpeter-Salzsäure, filtriert nach Verdünnen vom Ungelösten (Graphit, Silicat usw.) ab, verdampft das Filtrat nach Zugabe von Perchlorsäure bis zum Rauchen und verfährt weiter wie oben.

Statt das gefällte Arsen jodometrisch zu bestimmen, kann man es nach weiteren Versuchen von Y. Kakita[1] auch in anderen Oxydationsmitteln lösen und durch deren Rücktitration bestimmen. Untersucht wurden die Oxydationsmittel Dichromat, Permanganat, Chloramin, Cer(IV)-sulfat und Jodat. Alle sind brauchbar und geben genaue Resultate, am besten eignen sich aber Dichromat und Chloramin. Man versetzt den mit 6 n Salzsäure gewaschenen Arsenniederschlag im Becherglas mit 20 ml n/30 $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 7 ml 6 n Schwefelsäure, erwärmt unter Rühren auf 30° und hält bis zur Auflösung des Arsens bei dieser Temperatur. Dann versetzt man mit 5 ml 25%iger Phosphorsäure und 8 ml Wasser und titriert mit Eisen(II)-sulfatlösung und Diphenylamin als Indicator. — Für die Oxydation mit Chloramin löst man den Arsen-Niederschlag in n/30 Chloraminlösung, fügt dann einen Überschuß an neutralisierter n/30 As_2O_3-Lösung zu, macht mit 0,5 g $NaHCO_3$ schwach alkalisch, gibt etwas Jodkalium-Stärke zu und titriert mit n/30 Chloraminlösung bis zur Blaufärbung. A. Kurtenacker.

Für die colorimetrische Arsenbestimmung nach dem Molybdänblauverfahren unter Verwendung von Hydrazinsalz als Reduktionsmittel stellte Y. Kakita[2] die günstigsten Bedingungen fest. Sie sind in der folgenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt: Man versetzt die 0,02—0,2 mg As enthaltende Arsenatlösung mit 10 ml 3 n Schwefelsäure oder 3 n Salzsäure, 7 ml 1%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 1%iger Hydrazinsulfatlösung und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Dann erhitzt man 10 min lang (oder länger) im kochenden Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen die Farbe (die tagelang beständig ist) im Pulfrich-Photometer mit Filter S 72 oder in einem anderen Colorimeter. Von fremden Elementen haben Ammonium-, Zink-, Cadmium- und Mangan-Ionen, bis zu 20 mg Cu oder Fe und bis zu 2 mg Si keinen Einfluß. Phosphat wird mitbestimmt. — Zur Arsenbestimmung in *Eisen, Stahl oder Eisenerzen* wird Arsen zunächst von Eisen durch Fällung als Metall oder als Sulfid (siehe oben) getrennt. Sind größere Mengen Arsen zugegen, so kann die Trennung für Betriebsanalysen unterbleiben, wenn die zu untersuchende Probelösung nicht mehr als 50 mg Eisen und 20 mg Si enthält. Phosphor wirkt sehr störend, er muß in einer besonderen Probe nach einem anderen Verfahren bestimmt und sein Wert vom Arsen abgezogen werden unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Phosphorfärbung 2,416 mal stärker ist als die Arsenfärbung.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, 2, 483 (1950).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University Ser. A, 1, 399 (1949).

Für die Bestimmung kleiner Vanadinmengen im Stahl empfehlen R. F. Goddu und D. N. Hume[1] die Titration mit Permanganat, wobei aber das Titrationsende nach einem neuen, von den Verfassern ausgearbeiteten Verfahren photometrisch festgestellt wird. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Lichtabsorption der Lösung im monochromatischen Licht von bestimmter Wellenlänge nach den jeweiligen Zusätzen der Maßflüssigkeit mißt. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge kann man erreichen, daß etwa in der Lösung anwesende gefärbte Stoffe nicht stören. Das Titrationsende ergibt sich dann durch den Schnittpunkt zweier gerader Linien, die man durch Aufnahme mehrerer Punkte vor und nach Erreichen des Äquivalenzpunktes findet. Messungen in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes müssen nicht durchgeführt werden; daher eignet sich das Verfahren für Reaktionen, welche beim Äquivalenzpunkt unvollständig sind, wie z. B. die Vanadin(IV)-Permanganatreaktion. Man erhält den Endpunkt schärfer als bei dem amperometrischen Verfahren.

Die zu untersuchende Lösung kommt in eine Glaszelle mit wirksamem Rührer. Als Apparat dient ein Spektrophotometer (Coleman Modell 14). Man bringt die Probe in die Zelle, stellt den Monochromator auf die gewünschte Wellenlänge ein (im Falle der V-Bestimmung auf 525 mμ) und das Galvanometer auf die optische Dichte 0,000 (Abbildung der Apparatur in der Originalarbeit). Dann läßt man die Maßflüssigkeit aus einer 5 ml-Bürette in kleinen Anteilen zufließen und mißt nach jedem Zusatz die Absorption, indem man jedesmal wartet, bis sich das Galvanometer auf einen bestimmten Wert eingestellt hat. Um Volumenkorrekturen zu vermeiden, soll die Konzentration der Maßflüssigkeit so gewählt werden, daß man mit 5 ml auskommt. Die Titration dauert 10—15 min. Bei 525 mμ absorbiert die Vanadatlösung praktisch gar nicht, während Permanganat bei dieser Wellenlänge ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzt. Vanadin(V) stört also die Bestimmung nicht, die bis zu Vanadinkonzentrationen von 10 μg/ml herab noch auf $\pm$ 1% genaue Resultate gibt. Wolfram muß vor der Bestimmung entfernt werde Chrom stört, doch ist der Fehler in der Vanadinbestimmung neben der 10—15fachen Menge Chrom nicht größer als + 1 bis + 2%.

Bestimmung von Vanadium in Stahl: Man versetzt eine Probe mit 5—15 mg V mit 10 ml Wasser und 12 ml 60%iger Perchlorsäure [in Anwesenheit von Wolfram außerdem mit 2 ml Salzsäure (1 : 1)]. Man erhitzt bis zum Rauchen der Perchlorsäure, wobei Cr und Mn oxydiert werden und der Kohlenstoff verbrennt. Nach dem Verdünnen mit 30 ml Wasser filtriert man Wolframsäure ab, wäscht mit 0,5%iger Perchlorsäure, bringt das Filtrat in die Titrationszelle, fügt 3 ml 85%ige Phosphorsäure und dann 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (in 0,5%iger Perchlorsäure) zu, bis ein kleiner Überschuß durch Tüpfelreaktion mit $K_3Fe(CN)_6$ festzustellen ist. Hierauf kommen noch 5,0 ml $FeSO_4$-Lösung im Überschuß zu. Der Apparat wird auf 525 mμ eingestellt; man gibt noch 2,5 ml frisch hergestellte Ammoniumpersulfatlösung (15 g/100 ml) zu und titriert nach 1 min mit Permanganatlösung (je nach dem Vanadingehalt mit 0,1 n oder 0,02 n Lösung).

Bestimmung in Ferrotitan: Man versetzt 0,5 g Probe im 300 ml-Kjeldahl-Kolben mit 25 ml Wasser und je 10 ml je 1 : 1 verdünnter Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure und erhitzt evtl. unter erneutem Säurezusatz bis zur vollständigen Zersetzung der Probe. Dann dampft man 2mal bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen ein, nimmt mit 50 ml Wasser auf, filtriert, wäscht mit 0,1 n Schwefelsäure, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 100 ml, überführt in die Titrationszelle und verfährt weiter wie beschrieben.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1314 (1950).

Die Resultate stimmen mit den nach Standardmethoden erhaltenen Werten sehr gut überein, besonders bei der Bestimmung von Milligramm-Mengen Vanadin ist die neue Methode anderen Verfahren überlegen. A. KURTENACKER.

Zur Prüfung von legierten Stählen auf Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan haben CL. BEERMANN und H. HARTMANN[1] ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, das auch geringe Mengen der genannten Bestandteile nachzuweisen gestattet. Hierzu erhitzt man 100 mg der möglichst feinen Bohrspäne im Glührröhrchen mit etwa 0,3 g Natriumperoxyd, bis unter Feuererscheinung Reaktion eintritt. Nach nochmaligem Zusatz von 0,2 g Peroxyd erhitzt man, bis die Masse unter Gasentwicklung schmilzt. Nach Erkalten und Zertrümmern des Röhrchens kocht man den unteren, die Masse enthaltenden Teil desselben mit 2—3 ml Wasser, filtriert und kocht das Filtrat zur Entfernung etwa gebildeten Ferrites und zur Abscheidung des Mangans mit etwa 0,5 g Ammoniumchlorid, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist. Wenn die Lösung noch deutlich alkalisch ist, muß nochmals mit etwas Ammoniumchlorid gekocht werden. *Mangan* befindet sich als braunes Oxydhydrat im Rückstand. Größere Mengen *Chrom* zeigen sich im Filtrat durch Gelbfärbung an; es wird durch Diphenylcarbazid in einem mit Schwefelsäure angesäuerten kleinen Teil des Filtrates identifiziert. Man engt dasselbe dann ein, bis sich Salze ausscheiden, und säuert zum Nachweis von *Vanadium* 1—2 Tropfen der konzentrierten Lösung auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tropfen 2 n Essigsäure an. Auf Zusatz von 1 Tropfen 2,5%iger Oxinlösung in 6%iger Essigsäure entsteht bei Gegenwart von Vanadium *sofort* eine grün-schwarze Färbung. Größere Mengen Chromat verursachen bei *längerem* Stehen eine braune Färbung. In sehr hoher Konzentration stört Molybdat durch rotgelbe, Wolframsäure durch hellgelbe Färbung; in solchen Fällen werden Molybdänsäure und Wolframsäure durch vorhergehende Fällung mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung entfernt. *Molybdän* weist man mit Kaliumäthylxanthogenat in einem schwach schwefel- oder salzsauer gemachten Teil der Lösung nach; bei Gegenwart von Chrom muß ein hinreichend großer Überschuß des durch Chromsäure oxydierten Reagenses zugesetzt werden. *Wolfram* wird auf folgende Weise nachgewiesen: Auf ein Blatt Filtrierpapier bringt man zwei Tropfen konzentrierte Salzsäure und zwischen dieselben einen Tropfen der alkalischen Lösung. Bei Gegenwart von viel Vanadium und Molybdän läßt man noch einige Tropfen Salzsäure an der gleichen Stelle einziehen, wodurch Vanadium und Molybdän, nicht aber Wolframsäure abdiffundieren. Darauf tüpfelt man eine frisch bereitete Mischung von Zinn(II)-chlorid, Salzsäure und Ammoniumrhodanid auf, wodurch nach einiger Zeit ein blauer Fleck von niedrigeren Wolframoxyden entsteht, der auch neben einer von Vanadin herrührenden Gelbfärbung gut erkennbar ist. Durch Molybdän verursachte Rotfärbung wird durch weiteren Zusatz von Salzsäure beseitigt. A. EICHLER.

Zur Bestimmung von Niob in hochlegierten, wolframfreien Legierungen gibt R. B. GOLUBCOVA[2] das folgende Verfahren an: Man löst Eisen-, Kobalt- und Chromlegierungen unter Erwärmen in 60 ml Salzsäure (1 : 1) und oxydiert die Lösung mit 3—5 ml Salpetersäure (1 : 1). Nickellegierungen werden von vornherein in einem Gemisch von 60 ml Salzsäure (1 : 1) und 5 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird bis zur pastenförmigen Konsistenz eingedampft und auf einer dicken Asbestschicht getrocknet. Der trockene Rückstand wird 1 Std mit 30—40 ml Salzsäure (1 : 4) erwärmt, mit 100 ml Wasser versetzt und erneut 1 Std erwärmt. Der ausgeschiedene, Niob- und Kieselsäure enthaltende Niederschlag wird durch

[1] Arch. Eisenhüttenwesen 22, 159 (1951).
[2] Ž. anal. Chim. 6, H. 1, 34 (1950) [Russisch].

ein dichtes Filter filtriert, mit 10%iger Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion und danach 3—4mal mit kalter 2%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag im Platintiegel bei 800° geglüht. Der Glührückstand wird zur Entfernung der Kieselsäure mit Flußsäure-Schwefelsäure abgeraucht, der verbleibende Rest mit 50 ml Wasser in ein Becherglas übergeführt, und mit 250 ml 2%iger heißer Salzsäure und aschefreier Papiermasse versetzt. Man erwärmt 30—40 min auf dem Wasserbad, filtriert den aus Niobsäure bestehenden Niederschlag, wäscht 3—4mal mit 1%iger Salzsäure und glüht bei 800°. In titanhaltigen Legierungen wird der Nb_2O_5-Rückstand colorimetrisch auf Titan geprüft. Bei Legierungen mit einem Vanadingehalt höher als 1,5% wird der Nb_2O_5-Rückstand mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit 250 ml 2%iger Salzsäure ausgelaugt und die Hydrolyse erneut durchgeführt. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Tantal und Niobium in Eisenlegierungen empfiehlt B.-E. Jaboulay[1] das folgende Verfahren: Man scheidet zunächst aus 0,2 g Einwaage die Begleitmetalle Sn, Ti, SiO_2, Zr, W, Mo, Fe usw. ab, wozu ein ausführlicher Analysengang angegeben wird. Die Tantalat und Niobat enthaltende alkalische Lösung wird mit 10 ml 12 vol.%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und darauf in 40 ml Salzsäure (D 1,19) gegossen. Eine Orangefärbung ist auf eine Verunreinigung durch Pertitansäure zurückzuführen, denn Niobium verursacht entgegen einer weitverbreiteten Ansicht keine Färbung. Man verdünnt auf 800 ml und erwärmt auf etwa 95°. Nach 20 min ist die Ausfällung der Tantalsäure vollendet, während Perniobsäure in Lösung bleibt. Man filtriert den Tantalniederschlag ab, wäscht, trocknet, glüht bei 850° und wägt als Ta_2O_5. Das Filtrat versetzt man mit 3 g Natriumsulfit, fällt die Niobsäure durch halbstündiges Kochen, filtriert, wäscht, glüht bei 850° und wägt als Nb_2O_5. Man prüft das Filtrat auf Niobreste colorimetrisch, ebenso prüft man auf mitgerissenes TiO_2 in den Niederschlägen.

H. Zellner.

Die Fällung von Molybdän als Sulfid gelingt nach Emiko Sudô[2] ohne Anwendung von Druck quantitativ, wenn man in die heiße, 0,1—2,5 n schwefel- oder salzsaure Molybdatlösung (mit etwa 0,03 g Mo in 150 ml Lösung) Natriumpolysulfidlösung unter ständigem Rühren tropfen läßt. Die verwendete Polysulfidlösung wird erhalten, indem man n Natronlauge mit Schwefelwasserstoff sättigt und in 100 ml dieser Lösung 4 g NaOH und 10 g gepulverten Schwefel löst. Kaliumpolysulfidlösung in 0,5—5 n schwefelsaurer oder 0.5—4 n salzsaurer Molybdatlösung ergibt ebenfalls quantitative Molybdänausfällung, während Ammoniumpolysulfidlösung nur in 0,1—0,5 n schwefelsaurer, aber nicht in salzsaurer Lösung Molybdänsulfid quantitativ fällt. Eisen oder Chrom stören die Molybdänfällung nicht, so daß das Verfahren auch zur *Molybdänbestimmung im Stahl* Anwendung finden kann. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß der Molybdänniederschlag viel Schwefel enthält und wegen der dadurch bedingten schwierigen Kontrolle der Glühtemperatur nicht in Oxyd als Wägungsform übergeführt werden kann. Die Verfasserin oxydierte deshalb den Niederschlag samt Filter im Kjeldahl-Kolben durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat; die Lösung wurde dann mit Zinkamalgam reduziert und das Molybdän(III) mit Permanganat titriert.

Für die colorimetrische Bestimmung des Molybdäns im Stahl mit $SnCl_2$-Rhodanid trennt Emiko Sudô[3] das Molybdän von den Begleitmetallen mit Natronlauge in Gegenwart von Natriumphosphat. Man löst 0,5—1 g Probe in 30 ml phosphathaltiger Salzsäure (60 g Na_2HPO_4, 12 H_2O gelöst in 1000 ml 4 n Salzsäure), oxydiert

[1] Rev. métall. 48, 50 (1951).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, 2, 618 (1950).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, 2, 626 (1950).

mit Wasserstoffperoxyd, zerstört dessen Überschuß durch Kochen und neutralisiert vorsichtig mit Natronlauge bis zur Trübung, die man mit einigen Tropfen Salzsäure wegnimmt. Diese Lösung läßt man in 80 ml heiße 2 n Natronlauge unter Rühren eintropfen. Man rührt noch 1 min stark, bringt nach raschem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen, versetzt 5 oder 10 ml des Filtrates mit 5 ml 10%iger KSCN-Lösung und 5 ml 3%iger $SnCl_2$-Lösung (30 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 500 ml konz. Salzsäure, 500 ml Wasser), verdünnt mit Wasser auf 25 ml und bestimmt die Extinktion dieser Lösung im Photometer oder vergleicht die Farbe im Colorimeter mit Farbstandards. Im ersten Falle entnimmt man den Molybdängehalt der unter den Analysenbedingungen aufgestellten Eichkurve. Brauchbare beständige Farbstandards für den colorimetrischen Vergleich sind ein Gemisch von 0,47 ml 0,5%iger $Na_2Cr_2O_7$-Lösung mit 9 ml 2%iger $Co(NO_3)_2$-Lösung oder ein Gemisch von 25 ml 10%iger Eisenalaunlösung mit 6 ml 20%iger $Co(NO_3)_2$-Lösung. Beide Lösungen werden nach Bedarf verdünnt. Das Bestimmungsverfahren eignet sich für Molybdängehalte von 0,2 bis etwa 0,6%. Eine Bestimmung dauert 20—25 min.

Bei der Bestimmung von Wolfram in Eisen und Stahl durch Abrauchen mit Perchlorsäure[1] kommt man, wie H. Gotô und Y. Kakita[2] zeigen, zur quantitativen Abscheidung des Wolframs ohne Eindampfen aus, wenn man mit Perchlorsäure einige Zeit zum Rauchen erhitzt, dann 1—1,5 n salzsauer macht und 1 Std lang auf 70—80° C erhitzt. Die Verfasser geben zwei Arbeitsvorschriften, eine für die gewichtsanalytische Bestimmung und ein maßanalytisches Schnellverfahren.

Gewichtsanalytische Bestimmung. Man löst 0,5—2 g Probe in 15—30 ml 60%iger Perchlorsäure, erhitzt zum Rauchen und hält ½ Std lang im schwachen Rauchen. Nach dem Abkühlen fügt man 30 ml 6 n Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 150 ml und erwärmt 1 Std lang auf 70—80°. Die Fällung des Wolframs ist jetzt vollständig. Man filtriert nach Abkühlen, wäscht mit 0,5 n Salzsäure, verbrennt Niederschlag samt Filter im Platintiegel und glüht bei möglichst niedriger Temperatur, da schon bei stärkerem Erhitzen auf dem Bunsen-Brenner Verluste durch Verflüchtigung entstehen. Man wägt die unreine Wolframsäure, raucht mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, wägt wieder und findet so die Kieselsäure. Der verbleibende Rückstand wird mit Soda geschmolzen. In der Lösung der Schmelze bestimmt man Eisen, Chrom und die reine Wolframsäure in der üblichen Art. Mn, Cr und die anderen Metalle werden im Filtrat der Wolframsäure bestimmt. Wenn Chrom zu bestimmen ist, achte man darauf, daß die 6 n Salzsäure zur kalten und nicht zur heißen Perchlorsäurelösung gegeben wird, da im letzten Falle Verluste durch Verflüchtigung von CrO_2Cl_2 entstehen.

Maßanalytische Wolframbestimmung. Man löst 0,5—2 g fein zerteilte Probe in 50 ml Perchlorsäure von 70—80° C (evtl. zunächst in Königswasser mit nachträglichem $HClO_4$-Zusatz), erhitzt 3 min lang zum Rauchen, fügt 25 ml 6 n Salzsäure und 80 ml heißes Wasser zu, filtriert durch ein Papierfilter mit Platinkonus unter Saugen, wäscht 5mal mit 0,1 n Salzsäure und 1mal mit Wasser. Man bringt das Filter in den Fällungsbecher zurück, fügt 20 ml 0,1 n Natronlauge zu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und titriert den Laugeüberschuß mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht 0,9196 g W. Die Bestimmung dauert 20—25 min. Die Werte sind für Betriebsanalysen hinreichend genau.

Für die Kupferbestimmung im Stahl verwenden W. L. Miller, J. Geld und M. Quatinetz[3] das colorimetrische Verfahren mit Rubeanwasserstoffsäure ohne

[1] A. Clauberg und P. Behmenburg, diese Z. **104**, 245 (1936).
[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku University, Ser. A, **2**, 732 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1572 (1950).

vorhergehende Trennung des Kupfers von den Begleitmetallen. Der Einfluß des Eisens wird durch Anwendung einer eisenhaltigen Vergleichslösung ausgeschaltet. Nickel reagiert nur mit verhältnismäßig konzentrierter Rubeanwassersotffsäure. Deshalb wird bei der Kupferbestimmung das Reagens langsam unter ständigem Rühren zugesetzt, damit an keiner Stelle eine Konzentrationsanreicherung stattfindet. Für je 10% Ni werden unter diesen Umständen 0,002% Cu vom Resultat als Korrektur abgezogen. Mn, Mo, Ti, Al, V, Co und Cr (VI) stören nicht, wenn sie in den üblichen Mengen zugegen sind, ebensowenig W und Nb, die vor der Kupferbestimmung abfiltriert werden. Die Metalle erniedrigen aber die Menge Eisen gegenüber der Vergleichslösung. Deshalb muß eine positive Korrektur angebracht werden, und zwar wird zu dem mit Hilfe der Eichkurve festgestellten Cu-Gehalt 0,004% Cu für je 10% der anderen Elemente (außer Fe und Ni) zugeschlagen.

Man löst 1 g Probe in einem Gemisch von 3 ml konz. Salpetersäure und 9 ml konz. Salzsäure, fügt 15 ml 71%ige Perchlorsäure und 5 Tropfen Flußsäure zu, verdampft bis zum Rauchen der Perchlorsäure und erhitzt 15 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen löst man die Salze in 50 ml Wasser, filtriert wenn nötig, füllt Lösung oder Filtrat im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf, versetzt 5 ml der verdünnten Lösung in einem zweiten 100 ml-Meßkolben mit 5 ml Pufferlösung (500 g Ammoniumacetat + 200 ml Eisessig im Liter) und 2 ml 2%iger Gummiarabicum-Lösung und ergänzt mit Wasser zur Marke. Man überträgt die Lösung in einen 200 ml-Becher, fügt 1 ml 0,1%ige alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure langsam unter ständigem Rühren zu und mißt die Farbe innerhalb 30 min bei 600 mμ gegen eine Stahl- oder Eisenprobe als Vergleichslösung. Die Vergleichslösung wird in gleicher Weise wie die Analysenlösung hergestellt, am besten aus einer Standardprobe mit bekanntem, niedrigem Cu-Gehalt. Zur Herstellung der Eichkurve dient ebenfalls eine Standardstahlprobe mit niedrigem Cu-Gehalt, der man steigende Mengen Kupfer zusetzt. Das Verfahren kann für Kupfergehalte bis 0,50% angewendet werden. Für höhere Gehalte sind kleinere aliquote Teile der Probelösung und entsprechend anders zusammengesetzte Vergleichslösungen zu verwenden. A. Kurtenacker.

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Kobalt in Stählen oxydieren E. Piper und H. Hagedorn[1] ohne vorherige Eisenabtrennung nach bekannter Methode[2] mit Kaliumeisen(III)-cyanid und messen die orange- bis tiefrote Färbung einer ammoniakhaltigen Kobalt(III)-cyankomplexverbindung in ammoniakalischer, ammoniumcitrathaltiger Lösung. Von einer ähnlichen, von G. Bogatzki[3] angegebenen Methode unterscheidet sich die Ausarbeitung der Verfasser durch eine geeignetere Wahl der Kobalt- und Säuremengen, durch Verwendung einer Küvette von 50 mm Schichtdicke und genaue Abstufung der Kaliumeisen(III)-cyanidmenge je nach dem Kobaltgehalt. Hierdurch werden ein geradliniger Verlauf der Eichkurve und eine erhöhte Meßgenauigkeit erreicht.

Arbeitsvorschrift: Man löst 0,25 oder 0,5 g des Stahles, je nachdem, ob derselbe über oder unter 6% Kobalt enthält, in 10 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 50 ml 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure, oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salpetersäure (D 1,4) und raucht ab. Schwer lösliche Stähle werden zunächst mit den 10 ml Phosphorsäure abgeraucht, mit konzentrierter Salpetersäure in geringem Überschuß oxydiert und dann mit 50 ml 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure zur Verjagung der Salpetersäure abgeraucht. Man verdünnt mit Wasser,

[1] Arch. Eisenhüttenwesen **22**, 99 (1951).

[2] Dickens, P., u. G. Maassen, Arch. Eisenhüttenwesen **9**, 487 (1935/36); vgl. diese Z. **114**, 229 (1938); Lange, B., Kolorimetrische Analyse, 1. Aufl., 1941, S. 133.

[3] Arch. Eisenhüttenwesen **17**, 125 (1943/44); vgl. diese Z. **128**, 349 (1948).

filtriert von der Kieselsäure in einen 250 ml-Meßkolben, kühlt ab und füllt zur Marke auf. In zwei 50 ml-Kölbchen gibt man je 25 ml ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung (250 g Citronensäure in 1000 ml Meßkolben mit konzentriertem Ammoniak [D 0,91] auf 1 l lösen) und in das zur Aufnahme der Analysenlösung bestimmte 0,5, 1,0, 2,0 oder 3,0 ml (bis 0,5%, 0,5—1%, 1—2%, über 2% Kobalt) 1%ige Kaliumeisen(III)-cyanidlösung. In jedes Kölbchen kommen 20 ml der Stahllösung, worauf man umschüttelt und mit Wasser bis etwa ½ cm über die Marke auffüllt. Man kühlt auf 20° ab, wodurch der Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke abfällt, und photometriert mit der kein Kaliumeisen(III)-cyanid enthaltenden Lösung als Blindlösung mit grünblauem Filter (Wellenlänge 500 mμ) in 5 cm-Küvetten. Durch Multiplikation der Extinktionswerte mit 3,98 erhält man den Kobaltgehalt. Wenn infolge hohen Chrom- oder Kupfergehaltes eine Zinkoxydtrennung vorgeschaltet werden muß, löst man 0,5—1 g der Probe mit 40—100 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, oxydiert tropfenweise mit Salpetersäure, dampft bis zur Sirupdicke ein, spült in einen 500 ml-Meßkolben und verdünnt auf 250 ml. Man fällt in bekannter Weise mit Zinkoxydaufschlämmung, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert. 20 ml des klaren Filtrates gibt man in ein 50 ml-Kölbchen, in welchem sich 25 ml Ammoniumcitratlösung und 5 ml Mischsäure (160 ml Phosphorsäure D 1,7 und 134 ml Schwefelsäure D 1,84 unter Schütteln und Abkühlen auf 1 l auffüllen) befinden und verfährt wie angegeben weiter. Für Halbmikrobestimmungen haben die Verfasser obige Arbeitsvorschriften entsprechend modifiziert. Eisen stört die Co-Bestimmung überhaupt nicht. Bis zu 20% Ni, 12,7% Cr, 4% Cu und 12,5% Mn sind ebenfalls ohne Einfluß. A. Eichler.

Die amperometrische Bestimmung von Nickel in Stählen haben G. A. Butjenko, G. E. Bekleschowa und E. A. Sorotschinskij[1] untersucht und ein brauchbares Verfahren beschrieben. Die amperometrische Titration von Nickel mit Dimethylglyoxim nach I. M. Kolthoff[2] wird durch gleichzeitig anwesende Eisen(III)-Ionen gestört. Verfasser fällen Eisen durch Zusatz von Natriumfluorid in der Hitze und Neutralisation mit Ammoniak. Chrom(III)-Ionen werden dabei in einen löslichen Komplex übergeführt und stören in dieser Form nicht. Das Verfahren wurde an Gemischen in den für Chromnickelstähle üblichen Mengenverhältnissen geprüft und gab befriedigende Werte, die von den Sollwerten um weniger als 2% der vorhandenen Nickelmenge abweichen. Die verwendete Apparatur besteht aus einer Quecksilbertropfkathode und einer gesättigten Kalomelelektrode, die mit der Probelösung durch eine Strombrücke aus mit Kaliumnitrat gesättigtem Agar-Agar-Gel verbunden ist. Außerdem befinden sich im Stromkreis ein Akkumulator, dem eine Spannung von 1,85 V entnommen wird, und ein Galvanometer mit regelbarem Widerstand. Zur Titration eignet sich (ebenso gut wie die von Kolthoff vorgeschlagene alkoholische Lösung) eine wäßrig-alkalische Lösung von Dimethylglyoxim (11,6 g in 100 ml 2 n Natronlauge gelöst und zu 1 l aufgefüllt). Arbeitsweise: Eine Einwaage von 0,5 g wird in Salzsäure (1 : 1) gelöst. Man dampft auf ein Volumen von 1—2 ml ein, verdünnt mit Wasser auf 10 ml und fällt das Eisen aus siedender Lösung mit einer heißen 5%igen Lösung von Natriumfluorid. Nach einer Wartezeit von 8—10 min fügt man Ammoniumhydroxydlösung in geringem Überschuß (Geruch) zu und titriert anschließend, ohne den Eisenniederschlag aus der Lösung zu entfernen. Die Titrationskurve zeigt ein deutliches Minimum im Äquivalenzpunkt. W. Antoni.

Insecticide, Pflanzenschutzmittel. Sehr genaue Angaben über Methoden zur chemischen und physikalischen *Untersuchung technischer DDT-Proben* veröffentlicht

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 105 (1951) [Russisch].

[2] Vgl. diese Z. **128**, 316 (1948).

die *Organisation mondiale de Santé*[1]. Der Gehalt an *p, p'-DDT* wird durch Auflösen einer Probe von 10 g in 50 ml einer gesättigten Lösung von reinem p, p'-DDT in Alkohol, Krystallisierenlassen bei 18,5 ± 0,5° C, Filtrieren und Wägen bestimmt. Zur Kontrolle wird der gleiche Arbeitsgang mit einer Probe von 0,7 g reinem p, p'-DDT durchgeführt. Für die Bestimmung des *Gesamtchlor*-Gehaltes wird eine modifizierte WINTER-Methode beschrieben. Sie beruht auf Verbrennung der Probe in einer Flamme, Absorption der Verbrennungsgase in sodaalkalischer Natriumarsenitlösung und Titration der Chlorionen nach VOLHARD. Auf Gehalt an *Chloralhydrat* wird im Wasserdampfdestillat oder im wäßrigen Extrakt mit einer Mischung aus Pyridin und 40%iger Natronlauge geprüft: Rotfärbung, die mit einem Standard verglichen werden kann, zeigt Chloralhydrat an. Zur weiteren Charakterisierung der Reinheit von DDT dienen: *Aschegehalt*, p_H-Wert im Wasserdampfdestillat und im Wasserauszug, die mit Wasserdampf flüchtigen, wasserunlöslichen Stoffe, die in reinem Paraffinöl oder Cyclohexanon unlöslichen Bestandteile sowie der *Erstarrungspunkt*.

DDT-Rückstände können mit großer Empfindlichkeit nach der colorimetrischen Methode von M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN und H. L. HALLER[2] bestimmt werden. Verschiedenes Pflanzenmaterial kann hierbei an das zur Extraktion benutzte Benzol Stoffe abgeben, die kleine Mengen DDT maskieren. Eine Behandlung der Rückstände mit konzentrierter Schwefelsäure würde die Störungen beseitigen, wäre aber umständlich. Nach L. B. NORTON und BARBARA SCHMALZRIEDT[3] können die störenden Stoffe aus den Benzolextrakten mit geeigneten Adsorptionsmitteln, besonders mit geglühtem Aluminiumoxyd der General Chemical Comp., bequem und ohne nennenswerten Verlust an DDT entfernt werden. So behandelte Lösungen geben nach SCHECHTER ebenso reine Färbungen wie reines DDT. — Benzol selbst gibt eine störende Rotbraunfärbung bei der Reaktion, wenn nicht die letzten Spuren beseitigt sind. Wenn Pflanzenextrakte vorliegen, gelingt dies am besten mit Chloroform, das bei 2maligem Zugeben und Verjagen das letzte Benzol ohne DDT-Verlust mitnimmt.

Parathion und der analoge Dimethylester (von den Autoren Dimethylparathion genannt) lassen sich nach I. A. A. KETELAAR und I. E. HELLINGMAN[4] spektrophotometrisch auf Grund der Gelbfärbung des durch Verseifung entstehenden p-Nitrophenolates mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% bestimmen. Die Methode ist ebenso für technisches Parathion (bzw. Dimethylparathion) wie für feste oder flüssige Zubereitungen brauchbar. Es muß allerdings die Differenz zwischen dem vor und nach Verseifung gefundenen p-Nitrophenol bestimmt werden, weil dieses in vielen technischen Parathionproben als Verunreinigung zum Teil in erheblicher Menge vorhanden ist. Der Dimethylester und der Diäthylester können durch das Infrarotspektrum besonders zwischen 10 und 12,7 μ (schwierig bei flüssigen Handelszubereitungen) oder durch die 4,3fach größere Verseifungsgeschwindigkeit des ersteren unterschieden werden.

50—100 mg technisches Parathion oder entsprechende Mengen flüssiger Zubereitungen (bei festen Zubereitungen wird der Wirkstoff zuvor mit Äther isoliert) werden mit wenigen Millilitern Äthylalkohol in einen 100 ml-Rundkolben gespült, mit 10 ml frisch bereiteter n alkoholischer Natron- oder Kalilauge versetzt und 15 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen spült man mit etwas Alkohol in einen 100 ml-Meßkolben, der etwa 50 ml Wasser enthält, und füllt mit 96%igem

[1] Sér. Rapp. techn. (Genève) **4**, 27 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **129**, 306 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1451 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 646 (1951).

Alkohol bei Raumtemperatur auf. Aus dieser Vorratslösung werden für die Messung geeignete Verdünnungen derart bereitet, daß jede Endverdünnung 0,1 n Lauge und 50 Vol% Alkohol enthält. Bei einer Messung im BECKMAN-Spektrophotometer bei 405 mμ in der 1-cm-Zelle ist eine optische Dichte von 0,4 am günstigsten; die Lösung soll deshalb nach Möglichkeit etwa 0,3 mg p-Nitrophenol in 100 ml enthalten. Es ist notwendig, für das jeweilige Gerät die Standard-Absorption mit reinem p-Nitrophenol (in 0,1 n Lauge und 50%igem Alkohol) festzustellen.

Freies p-Nitrophenol in der unverseiften Probe kann durch Extraktion mit 1%iger Sodalösung aus der ätherischen Lösung oder (besonders in flüssigen Zubereitungen) nach folgendem direktem Verfahren bestimmt werden. Man bringt geeignete, durch Vorversuch zu ermittelnde Mengen der Probe mit einer Mischung aus 90% Isopropanol und 10% Benzol in einen 100 ml-Meßkolben, der 25 ml Pufferlösung enthält, und füllt mit Isopropanol-Benzolgemisch auf. Pufferlösung: Man versetzt 25% Dimethylamin in Wasser mit einer Menge n Salzsäure, die der Hälfte des Amins äquivalent ist, und verdünnt zum Gebrauch auf einen Gehalt von 0,4—0,5 M Gesamtamin. Bis zum Ablauf 1 Std enthält die so gepufferte Lösung (p_H 10,3) nur das ursprünglich frei vorhandene p-Nitrophenol, das photometrisch bestimmt wird. Als Bezugsgröße dient eine mit gleichen Zusätzen versehene Lösung aus reinem p-Nitrophenol.

Sind die Meßlösungen durch Verunreinigungen dunkel gefärbt, so wird auch die Absorption der Probe im gleichen Lösungsmittel, jedoch mit 10 ml 0,4—0,5 n Salzsäure statt des Alkalis bzw. des Aminpuffers gemessen und von den im alkalischen Medium beobachteten Absorptionen abgezogen.

Proben, die nur Dimethylparathion enthalten, werden kalt verseift und in Pufferlösung nach längstens ¼ Std gemessen.

Dilan ist die Handelsbezeichnung für Insecticide, die als Wirkstoffe Gemische von 2-Nitro-1,1-bis(p-chlorphenyl)alkanen, vor allem -butan und -propan, enthalten. Man kann diese Nitro-alkane auch infrarot-spektrographisch und polarographisch bestimmen, doch reichen diese Methoden nicht aus, um auch Spuren von Dilan in Spritzrückständen und biologischem Gewebe sicher zu bestimmen. Dies leistet aber ein colorimetrisches Verfahren von L. E. JONES und J. A. RIDDICK[1]. Es beruht auf der Überführung der Nitro-alkane mittels Alkali in die Aci-Form und anschließender Erzeugung einer gefärbten Komplexverbindung mit Ferrichlorid in Gegenwart bestimmter Mengen Wasser.

Pflanzliches oder tierisches Gewebe (0,1—2 mg Dilan enthaltend) wird in geeigneten Vorrichtungen, z. B. Porzellanmörsern, in Brei verwandelt und dann 1 Std mit 250 ml n-Hexan im Soxhlet extrahiert. Der Auszug wird im Becherglas eben zur Trockne eingedampft, der noch warme Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und mit insgesamt höchstens 7,0 ml Alkohol quantitativ in ein Blutzucker-Röhrchen (nach LEWIS-BENEDICT) übergeführt. Man füllt mit Alkohol auf 7,0 ml auf, fügt 1,0 ml 0,5 n methanolische Natronlauge zu und läßt 10 min stehen. Dann werden 3,0 ml Eisenchlorid-Reagens (10 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ mit Wasser auf 2000,0 ml bringen; dann mit 1000,0 ml 0,6 n methanolischer Salzsäure mischen) zugesetzt, mit Alkohol auf 12,5 ml gebracht und gemischt. Die klare, gefärbte (nötigenfalls durch Zentrifugieren oder Filtrieren geklärte) Lösung wird in einer 1-cm-COREX-Zelle im BECKMAN-Spektrophotometer bei 490 mμ gegen einen dilanfreien Blindversuch gemessen. Die im Blindversuch erhaltenen Extinktionen beruhen auf Rückständen des n-Hexans. Zur Auswertung dient eine Eichkurve. Die hierfür benötigten Lösungen von reinem Dilan in Alkohol müssen sofort verbraucht werden. Enthält das analysierte Material Fett, so entstehen trübe Lösungen, die

[1] Analytic. Chemistry **23**, 349 (1951).

sich durch Zentrifugieren nicht klären lassen. In diesem Fall wird nach Zusatz des Eisenreagenses mit 5 ml Äther versetzt, dann mit Alkohol nicht auf 12,5 ml, sondern auf 25,0 ml aufgefüllt und nach einer unter diesen Bedingungen gewonnenen speziellen Eichkurve ausgewertet. Der durchschnittliche Fehler beträgt bei Analysen von biologischen Geweben + 8 μg. Mengen unter 50 μg können daher mit der Methode nur qualitativ festgestellt werden.

2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol (TCNB), ein erfolgversprechendes Mittel gegen Trockenfäule und vorzeitiges Keimen gelagerter Kartoffeln, bestimmt M. E. Auerbach[1] colorimetrisch mittels der rotvioletten Färbung, die mit wasserfreiem Alkali und Aceton entsteht. Wasser stört schon in Bruchteilen eines Prozents. Das zu untersuchende Material wird mit Benzol extrahiert bzw. gewaschen und dieser Benzolauszug mit der 6fachen Menge Aceton verdünnt. 10 ml dieser Benzol-Aceton-Lösung werden mit genau 0,1 ml 2%iger Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung versetzt. Das Reagens bereitet man aus 2 ml 10%igem Tetraäthylammoniumhydroxyd (Eastman Kodak Comp.) und 8 ml reinstem Aceton. Die Färbungen werden frühestens nach 10, spätestens nach 20 min in einem lichtelektrischen Colorimeter hinter einem Filter mit Durchlässigkeitsmaximum zwischen 540 und 560 mμ gemessen. Die Eichkurve kann aus Lösungen des reinen Wirkstoffes (Smp. 99—101° Korr.) in reinem Aceton (ohne Benzol) angelegt werden.

W. Fischer.

Erdöl und Erdölprodukte. *Die Anwendbarkeit der Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie für die Identifikation aromatischer Kohlenwasserstoffe in Dieselölfraktionen* ist Gegenstand einer Untersuchung von N. G. Adams und Dorothy M. Richardson[2]. Aus einem Gasöl wurden mit Hilfe eines Feinfraktionierapparates nach Ward[3] 41 aufeinanderfolgende Fraktionen vom Normalsiedepunkt von 406—508° F (etwa 208 — 265° C) herausgeschnitten und deren Absorption im Ultraviolett von 240—330 mμ bestimmt, mit Isooctan als Lösungsmittel. Messungen im Abstand von 1 mμ legten Maxima und Minima auf 0,5 mμ genau fest. Nach Möglichkeit wurden die Konzentrationen der jeweils vorhandenen Aromaten näherungsweise durch quantitative Messungen bestimmt. Identifiziert wurden: Tetralin, Naphthalin, 1- und 2-Methylnaphthalin, 2-Äthylnaphthalin, Diphenyl und 2,6-, 1,6- und 1,7-Dimethylnaphthalin. Vermutet wird ferner die Anwesenheit von 2-Methyl-5-, 6-, 7-, 8-tetrahydronaphthalin, 1,3-Dimethylnaphthalin und eines Methyldiphenyls. Zur Erfassung der einzelnen Dimethylnaphthaline wurde die Absorption im Ultrarot herangezogen. Hierfür wurde jedesmal ein Konzentrat durch Absorption an Silicagel und über die Pikrate hergestellt. Für die Erkennung von höheren Benzolkohlenwasserstoffen neben Naphthalinderivarten erwies sich die Zerlegung mit Silicagel als notwendig. Das Konzentrationsmaximum jedes einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffs wurde jeweils in einer Fraktion gefunden, deren mittlerer Siedepunkt um 20—40° F (etwa 10 — 20° C) tiefer liegt als der des reinen Kohlenwasserstoffes. Die Veröffentlichung bringt die Ergebnisse ausführlich in Absorptionsdiagrammen, auf welche hinsichtlich aller Einzelheiten verwiesen sei.

W. Schmieden.

Einen Überblick über die potentiometrischen, amperometrischen und polarographischen Methoden, die zur mikroanalytischen *Bestimmung einzelner Bestandteile von Produkten der Petroleumindustrie* dienen können, geben T. D. Parks und L. Lykken[4]. Die Bestimmungen erfolgen nach bekannten Methoden. Von den

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1287 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 129 (1951).
[3] Ind. Eng. Chemistry **39**, 105 (1947).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1444 (1950).

Kennziffern für Fette bestimmt man die Säurezahl, die Basezahl und die Verseifungszahl durch potentiometrische Titration, desgleichen die Halogene. Durch amperometrische Titration ermittelt man Sulfat unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode, Halogene, Silber, Blei, Eisen und Kupfer unter Verwendung der rotierenden Platinelektrode. Durch polarographische Analyse können Blei, Aluminium und Natrium bestimmt werden. Die ausführlichen Arbeitsvorschriften müssen in der Originalarbeit eingesehen werden. R. Lang.

Zum Normblattentwurf „*Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kältemaschinenölen*" gibt H. Umstätter[1] eine kurze Erläuterung. Die Xylolmethode scheidet für solche Fälle aus, in denen die Löslichkeit des Wassers in Xylol von der gleichen Größenordnung ist wie in den Ölen. Für Kältemaschinenöle, zu Kontrollzwecken auch für Isolieröle, greift der besprochene Entwurf auf die Methode der Wasserbestimmung mit Phosphorpentoxyd zurück. W. Schmieden.

Die Wasserbestimmung in dunklen Erdölprodukten mit dem Karl-Fischer-Reagens führt C. G. Scott[2] wie folgt aus: Das Reagens wird dahin abgeändert, daß der üblicherweise verwendete Methyl- durch Äthylalkohol (mit Methylalkohol denaturiert) ersetzt wird. Dies bewirkt, daß das Zwei-Phasen-System, das sonst sich während der Titration bildet, ausgeschaltet wird und der Jodüberschuß gemeinsam mit den anderen Reaktions- und Zersetzungsprodukten aus der Lösung ausfällt und an den Seitenwänden und am Boden des Titrationskolbens haftet. So wird die Farbänderung von Gelb nach Rotbraun, entsprechend dem Reaktionsende, deutlich sichtbar. Zur Ausführung gibt man in den Titrationskolben 50 ml Petroläther als Verdünnungsmittel und läßt das modifizierte Fischer-Reagens zufließen, bis das Jod gerade ausfällt und an den Wandungen haftet. Man wägt die zu untersuchende Substanz zu und schüttelt kräftig. Ist Wasser vorhanden, so löst sich das Jod wieder und die rotbraune Färbung verschwindet. Nach jeder Reagenszugabe muß stark geschüttelt werden. Der Endpunkt ist gegeben, wenn Jod erneut ausfällt, was am Auftreten einiger rotbrauner Flecken an den Wandungen deutlich erkennbar ist. Die Ergebnisse sind sehr gut. H. Freytag.

Zur Bestimmung der n-Paraffine in Benzinen, Ölen und Paraffinen hat W. Leithe[3] die durch A. Schaarschmidt und M. Marder[4] bekannt gewordene Reaktion zwischen Isoparaffinen und Antimonpentachlorid zu einem quantitativen Verfahren entwickelt, das die n-Paraffine nach Entfernung der Isoparaffine auf physikalischem Wege zu bestimmen gestattet. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Substanz beträgt die Genauigkeit 2—6%, bezogen auf die Gesamtprobe. Auch andere Substanzen wie Olefine, Alkohole, Fettsäuren usw. können nach entsprechender Hydrierung als n-Paraffine erfaßt werden. Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoffatom wie Isoparaffine, substituierte Cycloparaffine (Naphthene) und Olefine werden durch Antimonpentachlorid als unlösliche, teerartige Produkte ausgeschieden. Nicht angegriffen werden alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, die keine anderen Gruppen enthalten als $-CH_3$, $-CH_2-$ und quaternäre Kohlenstoffatome. Aromaten und sauerstoffhaltige Verbindungen müssen vorher entfernt bzw. hydriert werden. Das Verfahren ist anwendbar auf Benzine (Mischungen von Paraffinen und Naphthenen) von etwa sechs Kohlenstoffatomen aufwärts bis zu Ölen und festen Paraffinsorten, wenn sie bei 20° C in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind.

[1] Erdöl und Kohle **4**, 28 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **76**, 237 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 493 (1951).
[4] Angew. Chem. **46**, 151 (1933); vgl. diese Z. **109**, 137 (1937).

Die in einen 50 ml-Rundkolben mit Schliff eingewogene Probe soll 0,7—1,0 g Isoparaffine oder Naphthene enthalten (eventuell Vorbestimmung mit 1,5—2 g Einwaage). Man gibt genau 5 ml reinen Tetrachlorkohlenstoff hinzu (Pipetten müssen für CCl_4 geeicht werden!), bringt die Probe vollständig in Lösung, versetzt sofort anschließend aus einem kleinen Meßzylinder mit 5 ml reinem Antimonpentachlorid und verbindet mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Anfangs kühlt man mit Eiswasser für den Fall, daß die Reaktion heftig einsetzt. Anschließend hält man die Temperatur im Wasserbad 3 Std auf 40° C. Tritt nach einer Stunde keine Reaktion ein (Dunkelfärbung, Ausscheidung), so fügt man einen kleinen Tropfen Paraffinöl hinzu, das keine n-Paraffine enthält, und hält 2 weitere Std bei 40° C. Nach 3 Std entfernt man den Kolben vom Kühler, gibt genau 25 ml Tetrachlorkohlenstoff hinein, schwenkt vorsichtig um und gießt die CCl_4-Schicht so vollständig als möglich in einen kleinen Scheidetrichter, vermeidet aber das Mitgehen teeriger Bestandteile. Die Lösung wird nun mit 100 ml einer Mischung von 2 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser 1—2 min kräftig geschüttelt und das trockne Abflußrohr lose mit etwas Watte verstopft, durch die man die untere Schicht in ein 25 ml-Pyknometer von etwa 4 mm Halsweite abläßt. Man hält dieses in einem Wasserbad ½ Std bei genau 20 ± 0,2° C, bevor man das Volumen einstellt und wägt. Vorstehende Bedingungen hinsichtlich Konzentration, Zeit und Temperatur müssen genau eingehalten werden. Auf Grund der Mischungsregel und mit Einbeziehung der verwendeten 30 ml Tetrachlorkohlenstoff erfolgt die Berechnung nach folgender Formel:

$$\%\text{n-Paraffine} = 30\,\frac{30\,(d_{CCl_4} - d_{\text{Lösung}})}{\dfrac{d_{\text{Lösung}}}{d_{\text{Paraff.}}} - 1} \times \frac{100}{\text{g Einwaage}}$$

Die Größe $d_{\text{Paraff.}}$ wird auf Grund des mittleren Siedepunktes der Probe einer Siedepunkt-Dichtetabelle für die reinen n-Paraffine entnommen. Dabei ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß die Dichten der Paraffine in CCl_4-Lösung um etwa 1% niedriger erscheinen als im ungelösten Zustand. In der Originalarbeit sind die korrigierten Werte in einer Tabelle zusammengestellt. W. Schmieden.

G. H. Beaven, L. F. Foster und C. N. Thompson[1] *trennen die gesättigten Anteile des Petroleums von den aromatischen* durch deren Adsorption an Silicagel. Neben der einfachen quantitativen Bestimmung läßt sich auch eine weitere Aufspaltung der aromatischen Komponenten durch sukzessive Anwendung geeigneter Elutionsmittel erreichen. — *Quantitative Bestimmung:* Als aromatische Anteile werden alle Moleküle, die einen aromatischen Ring enthalten, einschließlich der Heterocyklen gerechnet. Das Verdünnungsmittel Isopentan oder Petroläther (Kp 40—60°) soll keine über 60° siedenden Kohlenwasserstoffe, aromatische Anteile nur in Spuren enthalten. Die 30 Zoll lange Adsorptionskolonne mit einem Durchmesser von 1 Zoll wird mit etwa 120 g Silicagel (100/200 Maschenzahl/Zoll), das vorher zwecks Aktivierung 2 Std an der Luft erhitzt wurde, gefüllt. Der Hahn am unteren Ende der Kolonne soll nicht geschmiert werden. 18—22 g Öl werden mit gleichem Vol. Isopentan verdünnt und auf die Kolonne gegeben. Das Silicagel soll immer mit Lösungs- bzw. Elutionsmittel bedeckt sein. Man fängt zunächst eine Fraktion von 50 ml, dann immer 5mal 10 ml auf, bis der Ölgehalt einer Fraktion auf unter 0,2 g gesunken ist. Um dieses festzustellen, verjagt man das Lösungsmittel im Vakuum einer Wasserstrahl- und anschließend einer Ölpumpe bis zur Gewichtskonstanz. Daneben wird der Refraktionsindex eines jeden Ölrückstandes bestimmt. Sollte die

[1] Original J. of the Institute of Petroleum 1950, Febr.; durch Olii minerali grassi colori 27, 45 (1950).

0,2-g-Stufe nicht erreicht werden, muß das Verhältnis Silicagel : Öl auf 10:1 oder 15:1 erhöht werden. Nunmehr eluiert man mit redestilliertem Äther. Man fängt 2mal je 50 ml, danach 10 ml Portionen auf und verfährt wie oben beschrieben. Die Resultate sind auf 0,5% genau. — *Fraktionierung der aromatischen Anteile:* In einer 600 g Silicagel enthaltenden Kolonne werden die aromatischen Ölkomponenten von den gesättigten getrennt. Das aromatische Adsorbat wird nacheinander mit solchen Lösungsmitteln eluiert, deren Affinität zum Adsorptionsmittel wächst, z. B. Isopentan, CCl_4, Äther, Aceton, Benzol. H. Mesech.

Für die Bestimmung von Aromaten und Olefinen in weitsiedenden Erdölfraktionen, insbesondere Kraftstoffen für Düsenflugzeuge mit Siedepunkten unter 315° C, schlagen A. E. Spakowski, A. Evans und R. R. Hibbard[1] ein Verfahren vor, bei dem die Probe chromatographisch über Silicagel in vier Anteile zerlegt wird: Die zuerst durch die Säule fließende Fraktion enthält die Nichtaromaten, dann folgen (durch einen Fluorescenzindicator „Parasheen" kenntlich gemacht) die Aromaten, und zwar zunächst in einer Zwischenfraktion zusammen mit dem Rest an Nichtaromaten, dann in einer rein aromatischen Fraktion und schließlich in einer Endfraktion gemischt mit dem Eluierungsmittel (Isopropylalkohol). In dieser Fraktion werden die Aromaten von dem Isopropylalkohol durch wiederholtes Waschen mit angesäuerter Calciumchloridlösung befreit. In der „Zwischenfraktion" wird der aromatische Anteil durch die Messung der spezifischen Dispersion mit einem Refraktometer bestimmt[2]. Durch Sulfonierung erfaßt man in gesonderter Bestimmung die Summe der Aromaten und Olefine, woraus sich durch Abzug der Aromaten die Olefine ergeben. Die Genauigkeit beträgt 1% bei einer Analysendauer von weniger als 8 Std. W. Schmieden.

Zur photocolorimetrischen Bestimmung von Phenolen in Schmierölen ist nach R. E. Snyder und R. O. Clark[3] die Molybdänblaureaktion[4] mit Phosphormolybdänsäure in ammoniakalischer Lösung anderen bekannten Phenolreaktionen vorzuziehen. Bei der Bestimmung handelt es sich um die Phenole, die Schmierölen zur Verhinderung der Oxydation zugesetzt werden. Man benötigt an Reagenzien eine täglich frisch herzustellende Lösung von 1,2 g Phosphormolybdänsäure in 100 ml n-Amylalkohol, die nach dem Filtrieren in brauner Flasche aufbewahrt wird. sowie ein Gemisch von 25 ml Ammoniak (D. 0,90), 50 ml Äthylenglykol und 50 ml n-Amylalkohol.

Man bringt je nach Phenolgehalt (0—1,0%) 5—20 g Probe in einem 30 ml-Scheidetrichter, fügt 4 ml Phosphormolybdänreagens und nach dem Vermischen 8 ml Ammoniaklösung zu, vermischt erneut, gibt 2 ml gesättigte KCl-Lösung zu (um Bildung einer beständigen Emulsion zu verhindern) und schüttelt 15—20 sec kräftig. Dabei entwickelt sich die Färbung. Einen Teil der unteren gefärbten Schicht bringt man in die Meßzelle (1 cm) und mißt die Durchlässigkeit genau 10 min nach Ammoniakzusatz bei 700 mμ im photoelektrischen Colorimeter gegen ein gleichartig behandeltes phenolfreies Öl als Vergleichsflüssigkeit.

Die Methode wurde erprobt an Mustern, denen *2, 4, 6-Trimethylphenol* und *2-tert.-Butyl-4-methylphenol* zugesetzt worden war; sie bewährte sich bei der Untersuchung von *Transformatoren-, Turbinen- und Autoölen.* Eine Doppelbestim-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1419 (1950).

[2] Vgl. A. V. Grosse u. R. C. Wackher: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 614 (1939).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1428 (1950).

[4] V. M. Platkovskaya und S. G. Vatkina, J. applied Chem. (USSR) **10**, 202 (1937).

mung einschließlich der Blindprobe erfordert 25 min. Für jedes Phenol ist eine besondere Eichkurve zu konstruieren. Der mittlere Fehler beträgt ± 5% bei etwas besserer Reproduzierbarkeit. H. Freytag.

Für die Schnellbestimmung von Bleitetraäthyl in Fliegerbenzin empfehlen V. A. Smith, W. E. Delaney, W. J. Tancig und J. C. Bailie[1] die nephelometrische Bestimmung kolloidal aus alkoholischer Silbernitratlösung ausgeschiedenen Silbers. 20 ml einer Lösung des Benzins in 95%igem Äthylalkohol, enthaltend 0,1 bis 0,5 ml Bleitetraäthyl je Gallon, werden in verschlossenem Erlenmeyer mit 100 ml einer gesättigten Lösung von Silbernitrat in 95%igem Alkohol einige Sekunden geschüttelt. Dann beobachtet man die optische Dichte bei 520 mμ 5 min lang von Minute zu Minute. Als Eichlösungen dienen solche von Bleitetraäthyl in Isooctan. Verglichen werden am besten die Trübungswerte nach der 2. Minute. Schwefel oder Polysulfide aus dem Doktorverfahren stören erheblich.

Die Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin durch Messung der Röntgenstrahlen-Absorption, die schon öfter empfohlen wurde[2], untersuchten G. Calingaert, F. W. Lamb, H. L. Miller und G. E. Noakes[3] von neuem sehr eingehend. Um genaue Werte zu erhalten, muß die Primärspannung der Röntgenröhre möglichst konstant gehalten werden. Es gelang die Schwankungen auf ± 0,10 V herabzudrücken und die Empfindlichkeit der Methode gegen diese Schwankungen dadurch auf den zehnten Teil herabzusetzen, daß man den Vergleichsstrahl durch einen Kohlenwasserstoffblock (Polystyrol) hindurchgehen ließ. Da an der Absorption der Röntgenstrahlen alle vorhandenen Elemente additiv beteiligt sind, müssen für genaue Bleibestimmungen Vergleichsproben verwendet werden, die bis auf den Bleigehalt genau dieselbe Zusammensetzung haben wie die zu untersuchenden Proben. Dann werden Genauigkeiten von ± 0,01 ml Bleitetraäthyl je Gallon erhalten. Kann die Bedingung nicht eingehalten werden, so sinkt die Genauigkeit auf etwa ± 0,05 ml. Die größten Schwierigkeiten macht der variable Schwefelgehalt der Benzine. Wenn der Schwefelgehalt bekannt ist, können Korrekturen angebracht werden. — Weitere Untersuchungen über die Anwendbarkeit der polychromatischen Methode der Röntgenstrahlenabsorption für die Bestimmung von Bleitetraäthyl stellten H. R. Hughes und F. P. Hochgesang[4] an, die außerdem als weitere Verbesserung eine monochromatische Methode ausarbeiteten, bei welcher die Begleitelemente weniger störend wirken. Verwendet werden 2 Thorium-Röntgenlinien oder auch eine Molybdän-Röntgenlinie, die in der Nähe der Diskontinuität der Bleiabsorption (0,71 Å) liegen. Bei dem angewendeten Apparat, der in seinen Einzelheiten abgebildet ist, geht die Röntgenstrahlung durch die Berylliumfenster der mit der Probe gefüllten Kunststoffküvette, wird dann durch einen Steinsalzkrystall als Monochromater reflektiert und die Intensität des gewählten Strahls (0,71 Å) wird im Geiger-Zähler gemessen. Die Genauigkeit beträgt 0,03 ml Bleitetraäthyl je Gallon, wenn die Zusammensetzung des Grundbenzins bekannt ist, sonst 0,1 ml/Gallon. Bei den chemischen und polarographischen Verfahren ist die Genauigkeit im Durchschnitt etwas größer (0,05 ml/Gallon), das Röntgenverfahren ist aber viel rascher auszuführen. Dadurch machen sich die hohen Anschaffungskosten der Apparatur bald bezahlt.

Zur Bestimmung von Blei und Brom (Bleitetraäthyl und Äthylenbromid) in Fliegerbenzin kann nach L. S. Birks, E. J. Brooks, H. Friedman und R. M. Roe[5]

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1230 (1950).
[2] Vgl. u. a. diese Z. **132**, 78, 367 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1238 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1248 (1950).
[5] Analytic. Chemistry **22**, 1258 (1950).

die *Röntgen-Fluorescenzanalyse* dienen. Als charakteristische Linien werden die Lα-Linie von Blei bei 1,17 Å und die Kα-Linie von Brom bei 1,04 Å verwendet, deren Intensität mit einem Geiger-Zähler gemessen wird. Die Intensität steht in unmittelbarer Beziehung zur Atomkonzentration des betreffenden Elementes. Im Gegensatz zur Absorptionsanalyse, bei der die Probenmenge genau bekannt sein muß, hat die Größe der Küvette (aus Cellophan) bei der Fluorescenzanalyse keinen Einfluß auf die Resultate, wenn die Größe nur einen gewissen Minimalwert übersteigt. Bei 1 min langer Zählung mit dem Zählrohr ergab sich für Bleitetraäthyl ein Fehler von ± 0,06 ml bei Anwesenheit von 4 ml Bleitetraäthyl je Gallon, für Äthylenbromid betrugen die Abweichungen ± 0,16 ml bei Anwesenheit von 1,8 ml je Gallon. Die Genauigkeiten lassen sich erhöhen, wenn man die Zählung länger fortsetzt. 10—20 Bestimmungen können in 1 Std durchgeführt werden. Chlor und Schwefel stören nicht. W. Schmieden.

Kupfer und Eisen in Ölrückständen bestimmen Th. D. Parks und L. Lykken[1] durch amperometrische Titration. Die salzsaure Lösung der Asche des Öles wird im Silberreduktor reduziert, wobei Eisen(II) und Kupfer(I) entstehen. Man fängt die eine Hälfte der Lösung in Eisenalaunlösung auf und titriert darin die Summe Fe(II) und Cu(I), während in der zweiten Hälfte der reduzierten Probe Cu(I) durch Luftsauerstoff rückoxydiert und nur Fe(II) amperometrisch bestimmt wird. Kupfer ergibt sich aus der Differenz. Kupfer und Eisen können bis zu 20 μg herab mit einer Genauigkeit von 1% erfaßt werden. Andere in Öl vorkommende Stoffe wie Ba, Cd, Zn, Ca, Cl, Pb, P, Si, Mg, Sn, Al, Na, Co und Ni stören nicht.

Den Silberreduktor bereitet man durch Einhängen eines Streifens Elektrolytkupfer in eine heiße Lösung von 12,5 g Silbernitrat in 125 ml. Das niedergeschlagene Silber wäscht man mit verdünnter Schwefelsäure kupferfrei und sammelt es in einem 12 cm hohen und 0,4 cm weiten Röhrchen über Silbergaze, an dem unten ein Ablaufhahn angebracht ist. Man hält den Reduktor im Ruhezustand immer mit 0,5 n Salzsäure bedeckt. — Das zu untersuchende Öl, das von Eisen und Kupfer je 1—10 mg enthalten soll, erhitzt man in einer Platinschale mit *Bunsen*brenner bis zur Entflammung und führt die Veraschung auf einer genügend heißen Heizplatte in ruhigem Tempo zu Ende. Die Schale bringt man dann in einen Ofen, dessen Temperatur allmählich auf 500—600° gesteigert wird. Den Veraschungsrückstand versetzt man mit 2—3 ml verdünnter Salzsäure, erwärmt und überträgt in einen Meßkolben. Doppelproben von je 5 ml der Lösung läßt man durch den Reduktor laufen und wäscht viermal mit je 5 ml 0,5 n Salzsäure nach. Die erste Probe mit den Waschwässern fängt man in einer Lösung von 0,5 n Eisenalaun auf. In der Parallelprobe, die man nur an der freien Luft auffängt, oxydiert man durch 2 min langes Luftdurchperlen partiell zu Cu(II) neben unverändertem Fe(II). Die beiden Lösungen titriert man dann amperometrisch mit 0,01 n Bichromatlösung mit rotierender Platinanode bei einem angelegten Potential von + 1,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Bei der Bestimmung kleiner Mengen Silber in Schmierölen ziehen Th. D. Parks und L. Lykken[2] die rascher auszuführende amperometrische Methode der ebenfalls sehr genauen gravimetrischen Methode vor. Silber wird nach beiden Verfahren auf 1% genau gefunden. Die üblichen Begleitstoffe stören nicht.

Man entzündet 8—12 g der Ölprobe in einer Platinschale, läßt sie dann auf einer Heizplatte allmählich abbrennen und vervollständigt die Veraschung im Ofen bei 450—550°. Den Rückstand benetzt man dann mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure, verdampft etwas, überträgt die noch feuchte Paste in ein 100 ml-Becherglas,

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1503 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1505 (1950).

macht stark ammoniakalisch und digeriert einige Zeit in der Siedehitze. Nach dem Abkühlen und Filtrieren neutralisiert man das Filtrat mit Salpetersäure, gibt 2 ml konzentriertes Ammoniak hinzu und verdünnt auf 75 ml. Die amperometrische Titration erfolgt mit 0,01 n Kaliumjodidlösung im wesentlichen nach der Arbeitsweise von H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks[1], jedoch unter Verwendung der gesättigten Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Für die gewichtsanalytische Bestimmung verfährt man wie oben bis zum Digerieren der mit Ammoniak-Überschuß versetzten Flüssigkeit in der Siedehitze. Man engt bei diesem Digerieren auf etwa 15 ml ein, filtriert dann in einen gewogenen 20 ml-Becher, neutralisiert darin mit Salpetersäure, fügt 2 ml konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und 3 ml 0,1 n Kaliumjodidlösung unter Rühren zu, filtriert durch ein Filterstäbchen, wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Fe, Pb, Cu und Sn in Schmierölen wenden S. I. Sinjakova, M. S. Borovaja und K. A. Gavrikova[2] die polarographische Methode an. Hierbei werden für Fe, Pb und Cu nach der trockenen Veraschung unterhalb von 500° genauere Resultate erhalten, als bei unmittelbarer Extraktion dieser Metalle aus dem Öl mit Salzsäure. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe, Pb und Sn ist es zweckmäßig, Fe und Pb aus der Asche zu bestimmen, Sn aber aus dem Öl mit Salzsäure zu extrahieren, wobei von Pb mit Schwefelsäure getrennt werden muß. Bei der Bestimmung von Fe gab 1,2 n Salzsäure als Elektrolyt die besten Ergebnisse. *Ausführung:* 20—25 g Schmieröl werden langsam eingedampft und dann bei 500° im Muffelofen verascht. Die Asche wird in 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Man bringt 10 ml Lösung in das Elektrolysiergefäß, leitet 20 min Wasserstoff durch und nimmt dann das Polarogramm auf. Die Fe-Konzentration in der Lösung wird an Hand der Eichkurven ermittelt. — Die Bestimmung von Pb und Cu erfolgt nach Veraschung des Öles und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure. Bei der Polarographierung wird eine gut ausgeprägte Pb-Welle mit Halbwellenpotential von — 0,48 V bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode, erhalten. Das Halbwellenpotential von Cu beträgt — 0,45 V. — Zur Bestimmung von Sn werden 50 g Schmieröl mit 90 ml Salzsäure (1:1) 1 Std auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Trennung der salzsauren Lösung wird das Öl noch 2mal mit 50 ml Salzsäure (1:2) ausgezogen und mit 50 ml heißem Wasser gewaschen. 10 ml des auf 100 ml eingeengten Extraktes werden polarographiert, wobei bei einem Halbwellenpotential von — 0,45 V eine gut ausgeprägte Welle entwickelt werden konnte. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe, Pb und Cu wird das Öl bei 500° verascht, die Asche in Salzsäure gelöst, Fe und Pb werden mit Ammoniak in Gegenwart von NH_4Cl gefällt. Die Hydroxyde werden auf dem Filter mit 30 ml 2 n Salzsäure gelöst und die Lösung wird auf 50 ml verdünnt. Bei der Aufnahme des Polarogrammes werden die Wellen von Fe und Pb erhalten, deren Gehalt sich aus der Eichgeraden ergibt. Das Cu-haltige Filtrat wird mit den eingeengten Waschflüssigkeiten vereinigt, mit 2 ml 10%iger Natriumsulfitlösung und 0,4 ml 10%igem Tischlerleim versetzt und auf 50 ml verdünnt. Das Polarogramm wird in 10 ml Lösung aufgenommen. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe, Pb und Sn wird Pb zusammen mit Fe aus der Asche bestimmt, während Sn mit Salzsäure aus dem Öl extrahiert wird. Hierbei wird ein Teil von Pb mit ausgelaugt. Da die Reduktionspotentiale von Pb und Sn sehr nahe beieinander liegen, muß man das Blei zunächst durch Abrauchen von 50 ml Extrakt mit Schwefelsäure als $PbSO_4$ abscheiden. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in 50 ml heißer Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 358 (1946); vgl. diese Z. **128**, 318 (1948).
[2] Ž. anal. Chim. **5**, 330 (1950) [Russisch].

auf 50 ml verdünnt und polarographiert. Die Bestimmung von Pb erfolgt mit Ammoniumacetatlösung als Grundlösung. A. Trofimow.

Seifen, Waschmittel. *Bei der Kohlensäurebestimmung in Waschmitteln nach der* Rauscher-*Methode*[1] fand H. Machemer[2] um 1—2% absolut zu niedrige Werte. Nach seinen Untersuchungen ist dies darauf zurückzuführen, daß die nach Vorschrift zum Ansäuern verwendete 20%ige Salzsäure bei Gegenwart steigender Mengen von waschaktiver Substanz (z. B. Alkylarylsulfonat) in wachsendem Maße Kohlensäure löst. Verwendet man dagegen statt Salzsäure verdünnte Schwefelsäure (1 : 2, etwa 43%ig), dann tritt keine solche Wirkung ein und man erhält die richtigen Werte. F. Neumann.

Die volumetrische Bestimmung von Alkalicarbonaten und freiem Alkali in neutrale Glyceride enthaltenden Seifen sowie in reinen und Harzseifen behandelte A. Accinelli[3]. Das Prinzip der Methode besteht in der Auflösung der Seife in frisch abgekochtem destilliertem Wasser und der gleichzeitigen Entfernung der neutralen Glyceride durch Äther, im Unlöslichmachen der fetten Seifen und Resinate mit einer konzentrierten (14%igen) NaCl-Lösung und der Titration des freien Alkalis im NaCl-Lösungsextrakt. — 10 g Seife werden unter Äther mit einem Messer in kleine Stückchen geschnitten und mit dem Lösungsmittel in einen 1-l-Scheidetrichter gegeben. Man spült mit 150 ml destilliertem Wasser von nicht mehr als 35° C und mit 100 ml neutralem Äthyläther nach, schüttelt bis zur völligen Auflösung der Seife und fügt, um die Seife unlöslich zu machen und die Emulsion zu zerstören, 21 g festes NaCl zu. Die in den gebildeten Seifenkrümeln eingeschlossene Alkalimenge gewinnt man durch Wiederholung des Vorgangs, indem man mit lauem, destilliertem Wasser auflöst und dann 14 g NaCl zugibt. Das Filtrat des ersten Auszugs vereinigt man mit dem der nächsten Auszüge und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 500 ml. Hiervon werden 200 ml mit 10—15 g $BaCl_2$ versetzt. Nach dessen Auflösung titriert man mit n Salzsäure gegen Phenolphthalein und berechnet als NaOH bzw. KOH. Weitere 200 ml der Salzlösung titriert man gegen den gleichen Indicator mit 0,1 n Salzsäure. Es berechnen sich Prozent $Na_2CO_3 = 1{,}06\ (B - A)$, worin B die Anzahl der vom Gesamtkali, A die vom NaOH (oder KOH) allein verbrauchten Milliliter n HCl bedeuten. An Gemischen von Fett- und Harzseifen wurde die Methode mit gutem Erfolge geprüft.

Die Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Seifen erfolgt nach dem Vorschlag von E. Marini[4] sehr einfach und rasch auf folgende Weise: Man löst je nach zu erwartendem Fettsäuregehalt 5—10 g der Seife in 200 ml Wasser und bringt 10 ml der Lösung ohne Filtrieren und sonstige Abtrennung unlöslicher Bestandteile in den Apparat von Gottlieb-Rose. Dieser Meßzylinder hat ein Fassungsvermögen von 100 ml, mit 0,1 ml-Unterteilung. In der 25 ml entsprechenden Höhe ist ein seitlicher Ausfluß mit Schliffhahn angebracht. Man versetzt mit einigen Tropfen Methylorange, säuert mit 2 ml 2 n Salzsäure an und fügt dann 10 ml 95%igen Alkohol und 50 ml Lösungsmittel hinzu. Man schüttelt einige Minuten energisch und läßt die Lösungsmittelschicht von der sauren Lösung sich abtrennen. Die ätherische Lösung der Fettsäuren überträgt man in einen gewogenen Kolben. Man wiederholt die Extraktion 2mal mit 25 ml Äther, destilliert ihn ab und hält im Trockenschrank bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz. Als Lösungsmittel eignet sich außer Äther ein Gemisch von Äthyläther und Petroläther oder von Petrol-

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **1947**, 362.
[2] Fette u. Seif. **53**, 150 (1951).
[3] Olii minerali grassi Colori **27**, 61 (1950).
[4] Olii minerali grassi colori **27**, 124 (1950).

äther und Benzol. Bei sehr genauen Analysen wird vor der eigentlichen Ausführung das Unlösliche abzentrifugiert. Die Ergebnisse sind sehr gut. H. Freytag.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in Seife durch Titration mit Salzsäure verwendet C. Fuchs[1] Bromphenolblau als Indicator, weil die während der Titration freiwerdende Fettsäure auf den Indicator mit seinem Umschlagsgebiet $p_H 3$—4,6 nicht einwirkt. Man neutralisiert die Seifenlösung zunächst gegen Phenolphthalein. Dieser Säureverbrauch entspricht dem vorhandenen freien Alkali. Nach Zusatz von Bromphenolblau titriert man weiter bis zum Farbumschlag in Gelb. Hat man A g Seife eingewogen und B ml 0,5 n Salzsäure für die zweite Titration verbraucht, so findet man % Fettsäuren $= \frac{B\,155}{A\,(SZ \times 0{,}5525)}$ (SZ = Säurezahl). Man arbeitet in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung, weil die Fettsäuren darin löslich sind. Bei der Analyse von gefüllten Seifen muß man einen Alkoholauszug herstellen, um die anorganischen Salze, die mit Salzsäure reagieren würden, zu entfernen. Es sind dies u. a. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Wasserglas, Kreide. Talkum, Kaolin, Tone werden gleichzeitig mit entfernt; sie würden durch Adsorption stören.

Zur titrimetrischen Seifenanalyse berichtet C. Fuchs[2] in Fortsetzung der vorstehend angegebenen Versuche folgendes: Die auf übliche Art aus Seifen abgeschiedenen Fettsäuren besitzen fast immer etwas niedrigere Säure- und Verseifungszahlen als die Säuren des Ausgangsfettansatzes, weil bei der üblichen Arbeitsweise zur Abscheidung der Fettsäuren die niedrigsten Glieder (C_6 bis C_{10}) sich mehr oder weniger verflüchtigen. Die Fehler werden vermieden, wenn man mit Salzsäure zur Abscheidung der Fettsäuren nicht im offenen Gefäß, sondern am Rückflußkühler erhitzt. *Arbeitsvorschrift:* Man löst etwa 20 g Seife in 250—500 ml heißem Wasser, säuert mit 10%iger Salzsäure gegen Methylorange als Indicator an und erhitzt am Rückflußkühler im Dampfbad bis eine klare Fettsäureschicht oben schwimmt. Nach dem Abkühlen auf etwa 60° läßt man die wäßrige Schicht im Scheidetrichter ab, wäscht die Fettsäuren einmal mit 100 ml Wasser oder 10%iger Kochsalzlösung von 60° C aus und läßt sie dann in einem Reagensglas auskühlen. Die Säure- und Verseifungszahlen sind nun einwandfrei. — Dieselben Vorsichtsmaßnahmen wie bei Abscheidung der Fettsäuren sind auch bei *Bestimmung der Gesamtfettsäuren* in solchen Seifen erforderlich, die im wesentlichen aus Leimfettsäuren oder synthetischen Fettsäuren hergestellt sind: Man erhitzt 3—5 g Seife (genau gewogen) mit 50 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure im Dampfbad am Rückflußkühler, bis die Fettsäuren klar oben schwimmen. Nach dem Abkühlen bringt man unter Nachspülen mit Äthyläther in einen Scheidetrichter, läßt das Säurewasser ab, das man noch 2—3mal mit je 30 ml Äther extrahiert, wäscht die Ätherauszüge 2mal mit je 30 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Na_2SO_4, destilliert den Äther zum größten Teil ab, entfernt die letzten Ätherreste durch kurzes Absaugen bei Raumtemperatur und wägt. — In Seifen, die sulfonierte waschaktive Substanzen enthalten, fallen die *titrimetrisch bestimmten Fettsäurewerte* zu hoch aus. Die Fehler werden über einem Gehalt von 10% sulfonierten Anteilen merkbar und betragen bei 50% Mersolatgehalt etwa + 2%. Der Bromphenolblau-Indicator schlägt in Anwesenheit der Sulfonate ziemlich unscharf um, ein besserer Indicator wurde aber bisher nicht aufgefunden. Bei bekanntem Fettansatz kann der Fehler durch Korrekturen beseitigt werden (bei 10% Mersolsäure-Gehalt im Fettansatz beträgt die Korrektur 0,5%, bei 20% Mersolsäure 1%). Bei unbekanntem Fettansatz muß die Fettsäure in einer besonderen Probe isoliert und ihre Verseifungszahl bestimmt werden. Entsprechende Arbeitsvorschriften werden mitgeteilt. W. Schmieden.

[1] Fette und Seifen **52**, 23 (1950).

[2] Fette und Seifen **52**, 105 (1950).

Die Verwendung von Bromphenolblau bei der Rohfettuntersuchung schlägt Cl. Bauschinger[1] für die Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie" vor. Enthält die zu prüfende Substanz überwiegend Fettsäure, so benutzt man einen Alkohol als Lösungsmittel; liegt Material mit mehr Neutralfett vor, so verwendet man ein Gemisch von 2 Teilen Reinbenzol und 1 Teil mindestens 90%igen Alkohol. Mit Bromphenolblaulösung neutralisiert man beide Lösungsmittel, wobei man auf 30 ml 1 Tropfen Indicatorlösung zufügt, so daß deren Zugabe bei der Prüfung nicht mehr nötig ist.

Zum Nachweis von Seife in sogenannten Raffinaten verwendet man 2 g Rohfett, die in 30 ml Lösungsmittel warm gelöst werden, und versetzt mit Indicatorlösung[2]. Grünstichige bis blaue Farbe beweist Anwesenheit von Seife. Durch Titration mit 0,5 n alkoholischer Salzsäure kann man die an Alkali gebundenen Fettsäuren bestimmen. Ebenso lassen sich Triäthanolaminseifen angenähert ermitteln. Na-benzoat täuscht Seifengegenwart vor. Ist diese Prüfung negativ, so titriert man mit alkoholischer Kalilauge bis zum Umschlag von gelb nach blauviolett. Ein 0,2 ml übersteigender Verbrauch zeigt Anwesenheit von Säuren an, die bei Titration keine Seife bilden. — Besteht das Rohfett überwiegend aus Fettsäuren, so kocht man 2 g davon mit 30 g neutralem Wasser einige Minuten. Alkaliseife ist vorhanden, wenn nach Zusatz des Indicators grünblaue bis blauviolette Färbung auftritt. Na-benzoat führt auch hier zu Täuschungen.

A. Hintermaier[3] bestätigt die Zweckmäßigkeit der von Bauschinger vorgeschlagenen Methode zur Feststellung von Seifen und verweist auf eine von J. P. Wolff[4] mitgeteilte Methode zur Bestimmung von kleinen Seifenmengen in Raffinatölen, wobei ebenfalls Bromphenolblau als Indicator dient. H. Freytag.

Für die Bestimmung der Fettsäuren in Ricinusölen arbeitete J. P. Riley[5] ein Verfahren aus, bei welchem die Messung der Acetylzahl mitbenutzt wird. Die Bestimmung der Acetylzahl kann nach vergleichenden Versuchen des Verfassers wahlweise nach dem englischen[6] oder amerikanischen[7] Standardverfahren erfolgen. Beide beruhen auf der Bestimmung der Verseifungszahlen des Öles vor und nach der Acetylierung und ergaben bei ihrer Anwendung auf ein Ricinusöl und auf ein Methylestergemisch aus den Säuren eines Ricinusöls sehr nahe gleiche Werte. Für genaue Bestimmungen sollen hierbei alle Verseifungszahlen als Mittelwerte aus mindestens 5 Bestimmungen ermittelt werden.

In Ricinusöl sind außer dem Hauptbestandteil Ricinolsäure in kleinerer Menge *Dioxystearinsäure, Linolsäure und Ölsäure* vorhanden. Die Bestandteile werden bei dem folgenden Analysenverfahren erfaßt:

Man löst etwa 60—80 g des Öles in 300 ml Äther und neutralisiert durch Waschen der Lösung mit 10%iger wäßriger Kalilauge und Neutralwaschen mit Wasser. Das Neutralöl wird in 2 Teile geteilt: 30 g dienen für die Bestimmung der Acetylzahl; der Rest von 30—40 g wird durch einstündiges Kochen mit einem Überschuß von 10%iger alkoholischer Kalilauge verseift. Man bestimmt das Unverseifbare und isoliert die Säuren. Diese werden wiederum in 2 Teile geteilt: 2 g werden zur Bestimmung der Linolsäure einer einstündigen alkalischen Isomerisation bei 180° C

[1] Fette und Seifen **52**, 693 (1950).
[2] C. Fuchs, Fette und Seifen **52**, 25 (1950); vgl. diese Z. **135** (1952).
[3] Fette und Seifen **52**, 694 (1950).
[4] Oléagineux **4**, 197 (1948).
[5] Analyst (Lond.) **76**, 40 (1951).
[6] British Standard Specification **684**, S. 44 (1950).
[7] Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, S. 501 (1945).

unterworfen und nach HILDITCH u. Mitarb.[1] spektrophotometrisch bei 234 mμ untersucht. Der Rest der Säuren (etwa 25—35 g) wird pro Gramm in je 10 ml Äthylacetat gelöst und über Nacht bei 0° C gehalten. Die Dioxystearinsäure wird dann durch einen gekühlten Filtertiegel abfiltriert und mit einem bekannten Volumen (etwa 30 ml) kalten Äthylacetats in kleinen Anteilen gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird gewogen. F.P. 139°. Bei der Berechnung muß die Löslichkeit in Äthylacetat (0,0185 g je 100 ml bei 0°) berücksichtigt werden. Folgende Formeln werden für die Berechnung angegeben:

$$\% \text{ Triacetyltriricinolein im acetylierten Öl} = P = \frac{\text{Acetylzahl} \times 100}{159{,}1}$$

$$\% \text{ Ricinolsäure in der Fettsäuremischung} = \frac{298\,P \times 100}{352{,}7\,y} - 2D;$$

$$\text{hierin ist: } y = \frac{298\,P}{352{,}7} + 0{,}96\,(100 - P);$$

$$D = \% \text{ Dioxystearinsäure.}$$

Die Ölsäure wird aus der Jodzahl bestimmt, unter Abzug der Werte für Ricinol- und Linolsäure. Die gesättigten Säuren ergeben sich aus der Differenz.

Das Verfahren ergab bei synthetischen Mischungen meist sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. W. SCHMIEDEN.

Über eine einfache und rasche Bestimmungsweise von Verseifungszahlen berichtet F. L. HAHN[2]. Er benutzt dazu eine klare Lösung von Kaliumhydroxyd im Gemisch Glykolmonoäthyläther und Xylol, mit dem in offenem ERLENMEYER-Kolben schon im Wasserbad bei 90° während 10 min verseift werden kann.

Das Reagens bereitet man aus einer Lösung von 30 g Ätzkali in 20 ml Wasser, die man mit je 500 ml Cellosolve (Glykolmonoäthyläther) und Xylol vermischt. Zur Beseitigung von ausgefallenem Carbonat läßt man nach 1—2tägigem Stehen durch ein Faltenfilter laufen. Technische Lösungsmittel reinigt man zuvor durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler mit etwas starker Kalilauge und Bleiperoxyd und destilliert dann nach trübem Vorlauf das Klare ab. Man stellt mit Thymolphthalein gegen 0,5 n Salzsäure in Cellosolve ein und titriert in homogenem Medium. Zum Beispiel: 3 g Klauenöl werden mit 20 ml 0,5 n Verseifungsreagens behandelt; eine anfängliche Trübung löst sich nach wenigen Sekunden. Zum Einwägen benutzt man aus ausgezogenen Reagensgläschen selbstgefertigte Wägepipetten, die man in ausgehöhlten Korken als Fuß abstellt. Feste oder breiige Proben wägt man im ERLENMEYER-Kolben direkt ein und löst mit Xylol.

H. ZELLNER.

Zur quantitativen Bestimmung von waschaktiven Substanzen in Waschmitteln hebt A. HINTERMAIER[3] die vielseitige Verwendbarkeit der Extraktionsmethode mit Alkohol hervor. In Alkohol sind die organischen waschaktiven Substanzen (Sulfonate usw.) löslich, während anorganische Stoffe ungelöst bleiben. Das Verfahren gestattet die echten Sulfonate mit einer Genauigkeit von ± 0,3% zu erfassen, wenn die Einwaage nicht mehr als 1 g an waschaktiver Substanz enthält. Die Extraktion wird am einfachsten durch dreimaliges Auskochen mit 80%igem (vergälltem) Alkohol oder mit Methanol durchgeführt. Zur Reinigung von Resten an anorganischer Substanz bringt man den, wenn nötig, neutralisierten Rohextrakt zur Trockne und löst den bei 130—140° getrockneten Rückstand in 96%igem

[1] T. P. HILDITCH, R. A. MORTON und J. P. RILEY: Analyst **70**, 67 (1945).

[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 577 (1950).

[3] Fette u. Seif. **52**, 689 (1950).

Alkohol. Die trübe Lösung wird filtriert, im Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C gewogen. Liegen nicht echte Sulfonate, sondern Alkylsulfate vor, so ist das Trocknen des Rohrückstandes und des Reinproduktes nicht über 60°, am besten im Vakuum durchzuführen.

Zur laufenden Kontrolle des Gehaltes an waschaktiver Substanz *(Mersolat)* kann eine vom Verfasser entwickelte Schnellmethode dienen, die darauf beruht, daß Tripaflavinlösung das Schaumvermögen von Mersolat infolge Bildung unlöslicher Verbindungen zerstört. Man versetzt 100 ml einer Lösung, die etwa 0,01 g Mersolat enthält, tropfenweise mit 0,2%iger wäßriger Trypaflavinlösung, schüttelt nach jedem Zusatz und führt dies solange fort, bis der Schaum höchstens 10 sec bestehen bleibt. Der Wirkungswert der Trypaflavinlösung wird gegen Mersolat eingestellt.

Zur Bestimmung an waschaktiver Substanz in *Lauryl-pyridinium-Verbindungen* kann ein Titrationsverfahren mit Kaliumferrocyanidlösung dienen, das genau beschrieben wird. Weitere zum Teil bereits veröffentlichte Verfahren zur Bestimmung von Mersolat, von Mono- und Disulfonaten in Mersolaten, zur Bestimmung von waschaktiver Substanz in verdünnten Waschlaugen werden vom Verfasser ebenfalls geschildert. W. Schmieden.

Zur Konzentrationsfeststellung von anion-aktiver [A] und kation-aktiver [K] Substanz, wie sie für die Textil-, Waschmittelindustrie u. dgl. wichtig ist, gibt H. Schwerdtner[1] neue Verfahren an.

1. [A]-Substanzen lassen sich colorimetrisch mittels Fuchsin B bestimmen. 5 ml der Versuchslösung werden mit 2,5 ml einer 15%igen Natriumsulfatlösung und 2,5 ml einer Lösung von 0,5—1,5 g Fuchsin B pro Liter (je nach Konzentration, z. B. 0,1—1,0 g Dodecylsulfat/l) in 20—60 g Essigsäure/l versetzt und mit 10 ml Butylacetat durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten bei 45° über Nacht vergleicht man die Farbstärke (Konzentrationsminderung) der wäßrigen Schicht nach einer Eichkurve. [K]-Substanzen können durch Zugabe zu einer bekannten [A]-Lösung bis zum Elektroneutralpunkt aus dem Differenzwert der [A]-Lösung indirekt bestimmt werden.

2. [K]-Substanzen bestimmt man direkt mittels der Farbumschläge von Xanthenfarbstoffen, besonders Rose bengale (Tetrajoddichlorfluoresceinkalium). 5 ml Versuchslösung werden mit 3 ml einer 10%igen Natriumsulfatlösung und 2 ml einer 0,01%igen wäßrigen Rose-bengale-Lösung versetzt und mit 10 ml Butylacetat durchgeschüttelt. Nach Absetzen mißt man die Blaurotfärbung der Butylacetatschicht colorimetrisch im Vergleich mit einer Eichkurve. Ähnlich wie bei 1. läßt sich eine [A]-Substanz aus der Elektroneutralverbindung mit einer bekannten [K]-Lösung durch Differenz indirekt ermitteln.

3. Rose bengale kann auch zu einem Titrationsverfahren als Indicator benutzt werden. Es reagiert im [A]-Gebiet farblos und schlägt mit Spuren von [K]-Substanz im Überschuß nach Blaurot um. Auf 10 ml Vorlage fügt man immer 1 ml konzentrierte Essigsäure zu. Sehr gut ist der Umschlagspunkt auf einem damit gefärbten Tüpfelpapier im Gegenlicht zu erkennen: 1 Tropfen von [A]-Lösung führt zu sofortiger Entfärbung, von [K]-Lösung dagegen zu Farbstoffausfällung.

4. Bromkresolpurpur in wäßriger Lösung eignet sich sehr gut als Titrationsindicator. In dem auseinandergezogenen Umschlagsgebiet von Orange nach Grün liegt der Äquivalenzpunkt von [K]- und [A]-Substanzen zwischen Citronengelb und Lindgrün.

5. Auch auf der Tüpfelplatte kann man zwischen [A]- und [K]-Substanzen gut unterscheiden. Man unterschichtet 1 Tropfen gesättigter Lösung von Rose bengale in Butylacetat mit 1 Tropfen wäßriger [A]-Lösung. Nach spätestens 3 min tritt

[1] Chem. Techn. **2**, 361 (1950).

völlige Entfärbung des Butylacetats ein, während die Färbung bei [K]-Substanzen beständig bleibt. Unterschichtet man 1 Tropfen gesättigter Fuchsinlösung in Butylacetat mit 1 Tropfen wäßriger [K]-Substanz, so erhält man einen tiefgefärbten Wassertropfen, umgeben von einem Ring ungefärbten Butylacetats. Das umgekehrte Bild ergibt sich bei [A]-Substanzen. Es läßt sich so die Grenzkonzentration bestimmen. H. Zellner.

Zur Identifizierung der Kupplungskomponenten in p-Toluolazoarylamino-Farbstoffen der Naphthol-AS-Reihen entwickelten Louis Koch und Robert F. Milligan[1] eine einfache Methode. Sie reduzieren den betreffenden Farbstoff in Dioxan-Essigsäuregemisch mit Zn-Staub, isolieren die gesuchte Verbindung und überführen sie in das N-Benzoyl-Derivat. Für die Versuche wurde diazotiertes p-Toluidin mit 12 verschiedenen Naphthol-AS-Zwischenprodukten gekuppelt.

Ausführung: Eine fein zerriebene 2 g-Einwaage und 10 g Zn-Staub gibt man in einen Erlenmeyer-Kolben und suspendiert in einer Lösung von 50 ml Dioxan und 10 ml Eisessig. Man erhitzt leicht unter Rückfluß, bis die Farbstoffteilchen entfärbt sind, filtriert heiß, wäscht mit 25 ml Dioxan und säuert das Filtrat mit 50 ml Salzsäure an, um Aminonaphthol AS als Hydrochlorid auszufällen. Man läßt über Nacht unter Kühlen stehen und sammelt dann den Niederschlag auf einem Büchner-Trichter, wäscht mit einer kleinen Dioxan-Menge, bringt ihn in einen 500-ml-Schütteltrichter mit etwa 50 ml Äthylalkohol und puffert mit 10 ml einer 10%igen Na-Acetatlösung zur Freisetzung des Amins, das gänzlich oder teilweise in Alkohol sich löst. Man verdünnt mit 250 ml Äther. Zurückbleibender Niederschlag geht durch weiteres Abpuffern mit 200 ml 2,5%igem Na-Acetat in Lösung. Die Ätherschicht wird mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 ml heißem Benzol aufgenommen. Der Beginn der Kristallisation oder die Bildung einer Trübung wird durch Verdünnen mit Petroläther erreicht. Bei Abkühlung über Nacht fällt die gesuchte Verbindung in gelben bis grünen Kristallen aus. Sie wird, wie beschrieben, umkristallisiert. Manchmal löst sich das Aminonaphthol-AS-Produkt nicht in Äther. Dann fügt man 100 ml Benzol und 50 ml Xylol zu der gewaschenen Ätherschicht und dampft das Gemisch ein, bis nur Xylol zurückbleibt. Die Ausfällung erfolgt ebenfalls mit Petroläther.

Das erhaltene Aminonaphthol-AS-Produkt erhitzt man unter Rückfluß mit 1,5 g Benzoesäureanhydrid in 30—50 ml Xylol 2 Std lang und läßt über Nacht auskühlen. Das N-Benzoylderivat wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Identifizierung erfolgt durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des N-Gehalts. H. Freytag.

Zur Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs in Böden und des organischen Kohlenstoffs in Bodenauszügen benutzte J. M. Bremner[2] die manometrische Apparatur nach D. D. van Slyke und J. M. Neil[3] unter Anwendung der Methode von D. D. van Slyke und J. Folch[4]. Es sind Mikrobestimmungen möglich. Die Genauigkeit der Resultate, die Einfachheit und Geschwindigkeit der Durchführung macht die Methode für Serienanalysen von Böden geeignet. Die Ermittlung des anorganischen Kohlenstoffs erfolgt nach modifizierter van-Slyke-Folch-Methode, indem statt 2 ml der Verbrennungsflüssigkeit (Gemisch von Chrom-, Jod-, Schwefel- und Phosphorsäure) 2 ml 0,5 n Salzsäure mit 14 g $FeCl_2$ je Liter gebraucht werden. H. Freytag.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1039 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **74**, 492 (1949).
[3] J. of biol. Chem. **61**, 523 (1924); diese Z. **75**, 46 (1928).
[4] J. of biol. Chem. **136**, 509 (1940).

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen und dem Chemischen Laboratorium
des Hüttenwerkes Rheinhausen.

Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd nebeneinander.

Von
R. Schwarz, J. Johann und A. Zörner.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 30. November 1951.)

1. Problemstellung.

Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd nebeneinander läßt sich bisher nicht einwandfrei durchführen. Sie ist aber von praktischem Interesse, da solche Gemische in Schlacken, wie sie bei der Erzeugung von Ferrosilicium anfallen, vorliegen können. Es sind zwar in der Literatur zahlreiche Analysenverfahren beschrieben, doch ergeben sie keine befriedigenden Resultate. Die Bestimmungen benützen entweder Chlorierung[1, 2, 5], Umsetzung mit trockenem Chlorwasserstoff[3, 4] mit Fluoriden[6, 7] oder aber mit Alkalihydroxydlösung[8, 9, 10]. In diesem Falle wird der entwickelte Wasserstoff zur Bestimmung des metallischen Siliciums gemessen.

Das von uns entwickelte Verfahren ging von dem Gedanken aus, das Gemisch mit *geschmolzenem* Alkalihydroxyd[11, 12] umzusetzen, um Silicium und Silicide zu erfassen, die Silicate aufzuschließen und wenn möglich eine Versuchsbedingung zu finden, bei der das Siliciumcarbid noch nicht an der Reaktion teilnimmt. Zur Entwicklung des Verfahrens wurden die einzelnen Komponenten zunächst für sich geprüft und dann später im Gemisch quantitativ zu trennen versucht.

2. Untersuchung der Komponenten.

A. Die Behandlung von Ferrosilicium mit Alkalihydroxyd.

Eine eingehende Untersuchung über die Behandlung von Ferrosilicium mit Säuren und zwar Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, Königswasser und bromhaltige Salzsäure ergab, daß hierbei eine quantitative Umsetzung nicht zu erreichen ist. Dasselbe gilt für die Behandlung von Ferrosilicium mit Alkalihydroxydlösung. Erst in der Alkalihydroxydschmelze tritt quantitative Umsetzung ein.

Die benutzte Apparatur ist in Abb. 1 (S. 162) schematisch dargestellt. Sie besteht aus folgenden Teilen. Der einer Stickstoffbombe entnommene Gasstrom geht über eine Waschflasche in den beheizten Kupferturm zwecks Entfernung letzter Reste

von Sauerstoff. Aus dem Kupferturm gelangt das Gas durch einen Trockenturm mit KOH und ein U-Rohr mit P_2O_5 in das Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse, das sich in einem Röhrenofen befindet. Wenn man mit der Schmelztemperatur nicht über 600° C hinausgeht, kann man auch ein Rohr aus Supremaxglas verwenden; doch sind die Pythagorasrohre vorzuziehen, weil sie höhere Temperaturen vertragen und weniger empfindlich gegen verspritzendes Alkali sind. Aus dem Reaktionsrohr gelangt der Gasstrom zunächst in ein U-Rohr mit $Mg(ClO_4)_2$, wo das vom Ätznatron beim Einfüllen aufgenommene und beim Erhitzen wieder abgegebene Wasser zurückgehalten wird, und dann in ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr aus Supremaxglas. Das beim Durchleiten

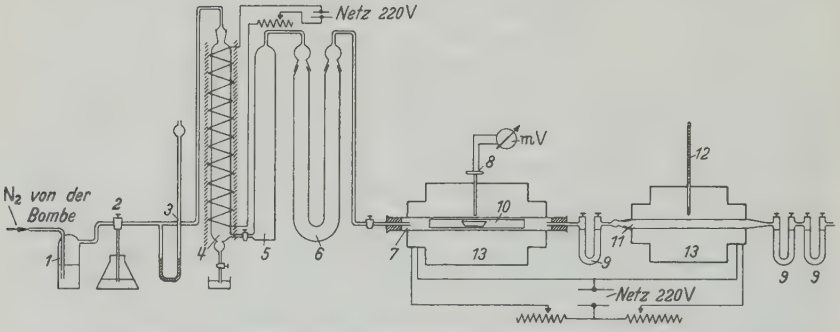


Abb. 1. *1* Waschflasche, *2* Dreiwegehahn, *3* Überdruckmanometer, *4* Kupferturm, *5* Trockenturm mit KOH, *6* Trockenrohr mit P_2O_5, *7* Pythagorasrohr, *8* Thermoelement, *9* Trockenrohre mit $Mg(ClO_4)_2$, *10* Silberhülse und -schiffchen, *11* Supremaxrohr mit CuO, *12* Thermometer, *13* Silitstaböfen.

durch das auf 270—300° C erhitzte Rohr mit Kupferoxyd durch Verbrennung entstandene Wasser wird in 2 U-Röhrchen mit $Mg(ClO_4)_2$ aufgefangen. Letzte Reste an Wasser werden durch Erwärmen aus dem kälteren Teil des Verbrennungsrohres in das Trocknungsröhrchen übergetrieben. Die Probe befindet sich, in Ätznatronplättchen eingebettet, in einem Nickelschiffchen, das zum Schutz des Pythagorasrohres von einer Nickelhülse von 20 cm Länge umgeben ist. Bei den ersten Versuchsschmelzen wurde festgestellt, daß das Nickel sich bei höherer Temperatur durch Reaktion mit dem schmelzenden Ätznatron mit einer dunklen Oxydhaut überzog, die dann beim nächsten Versuch durch den Wasserstoff wieder reduziert wurde. Es wurden bei den Versuchen mit dem Nickelgerät keine gut übereinstimmenden Ergebnisse erzielt. Daher wurden die gleichen Versuche mit einem ähnlich geformten Silbergerät durchgeführt. Das Schiffchen war $9 \times 9 \times 90$ mm groß und die Hülse hatte folgende Ausmaße: Länge 350 mm, Innendurchmesser 15,5 mm, Wandstärke 0,5 mm. Das anfangs blank aussehende Silber überzog sich bei den ersten Versuchen mit einer dünnen weißen Schicht. Aus den Versuchsergebnissen war zu ersehen, daß anfangs etwas Wasserstoff unter Hydridbildung vom Silbergerät aufgenommen wurde. Nach einigen Versuchen änderte sich die Beschaffenheit der Metalloberfläche nicht mehr, es wurden dann konstante Werte für Wasserstoff gefunden.

B. Eichung der Apparatur.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, ob die bei der Reaktion entwickelte Menge Wasserstoff auch quantitativ verbrannt und also der Bestimmung zugeleitet wird, wurde eine Eichung der Apparatur

durch Entwicklung von Wasserstoff aus einer bestimmten Menge Zink und Salzsäure im Überschuß durchgeführt. Zwischen das Trocknungsrohr mit P_2O_5 und das Reaktionsrohr wurde ein CORLEIS-Kolben geschaltet. Dieser bot die Möglichkeit, erst nach hinreichend langem Durchspülen mit Stickstoff die Salzsäure zum vorher eingefüllten Zink tropfen zu lassen. Außerdem wurde das eventuell mitgerissene oder durch die Erwärmung verdampfte Wasser durch den dem Kolben eingebauten Kühler kondensiert und nicht mit in die übrige Apparatur hineingerissen. Sonst stimmte die Arbeitsweise mit der für die Alkalischmelze zuvor beschriebenen überein. Es wurde je etwa 1 g chemisch reines Zink mit 40 ml verdünntem HCl umgesetzt. Nachstehend die Ergebnisse:

	Zink g	Wasserstoff		Wasser	
		errechnet g	gefunden g	errechnet g	gefunden g
1.	1,0062	0,03057	0,03099	0,2769	0,2732
2.	1,2070	0,03706	0,03684	0,3312	0,3293
3.	1,1602	0,03571	0,03532	0,3192	0,3157

Man erkennt, daß die gefundenen und errechneten Werte ganz gut übereinstimmen. Die fast gleichmäßig auftretende Differenz entspricht der Verunreinigung des Zinks.

C. Durchführung der Alkalischmelzen.

Bei allen Alkalihydroxydschmelzen wurde die Substanz in etwa 5 g Ätznatronplättchen eingebettet. Nach Einführen der Probe und Abdichten des mit Gummistopfen verschlossenen Pythagorasrohres mit Picein wurde die Apparatur mit Stickstoff sauerstofffrei gespült. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 2 l/Std. Währenddessen wurde das Rohr mit Kupferoxyd auf 270—300° C aufgeheizt. Nach etwa 2 Std begann die Aufheizung des Reaktionsrohres. Beim Erreichen des Schmelzpunktes von Ätznatron (321,8° C) setzte die Reaktion sehr heftig ein. Die Einhaltung einer niedrigen Erhitzungsgeschwindigkeit, etwa 20° in 10 min, erwies sich als zweckmäßig. Die Reaktion setzte so heftig ein, daß die Schliffe absprangen und ein Teil des Ferrosiliciums ohne reagiert zu haben aus der Reaktionszone heraus verspritzte. Um die Heftigkeit der Reaktion zu hemmen, wurde das Ferrosilicium mit Kieselsäure verdünnt (Mischungsverhältnis Kieselsäure : Ferrosilicium = 1 : 1 bis 3 : 1). Außerdem wurde besonders kurz vor dem Erreichen des Schmelzpunktes von Ätznatron ganz langsam erhitzt. Die Schliffe waren durch Federn vor dem Abspringen geschützt. Alles zusammen genügte, um die Störungen zu vermeiden. Die Temperatur des Reaktionsrohres wurde jeweils bis auf 600 bis 700° C gesteigert. Die Versuchsergebnisse stimmten nun gut überein.

D. Die Untersuchungsergebnisse.

a) Versuche mit Ferrosilicium.

Es wurden in der beschriebenen Weise Alkalischmelzen mit 3 Ferrosiliciumsorten durchgeführt. Die Analysen dieser Ausgangsmaterialien wurden nach den vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute ausgearbeiteten Methoden durchgeführt.

Zur Bestimmung des Siliciumgehaltes wurden 0,2500 g der Probe mit einem Gemisch von Na-K-Carbonat und Na_2O_2 aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und ausgewogen. Im Filtrat der Kieselsäureabscheidung wurde das Mangan nach Volhard mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung titrimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung der anderen Bestandteile, Fe, Al und P wurden 0,5000 g Ferrosilicium durch nassen Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure in einer Platinschale gelöst. Das Eisen wurde als Hydroxyd gefällt und nach Zimmermann-Reinhardt mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung als Phosphat gefällt und ausgewogen. Der Phosphor wurde nach der Fällung mit Ammoniummolybdat abfiltriert, ausgewaschen und mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert.

Folgende Tabelle enthält die Analysenergebnisse:

	% Si	% Fe	% Al	% Mn	% P
1.	46,25	50,45	1,19	0,31	0,16
2.	74,30	18,50	1,81	0,60	0,03
3.	92,60	4,50	1,75	0,10	0,02

Die bei der Alkalischmelze entwickelten Mengen Wasserstoff setzten sich, wie erwartet, additiv aus den Mengen, die die einzelnen Bestandteile Si, Fe und Al entwickeln, zusammen. Aus den Versuchsergebnissen bei der Alkalischmelze von 45% Si enthaltendem Ferrosilicium und aus dem braunen Aussehen des Schmelzrückstandes war eindeutig zu entnehmen, daß das Eisen bei der Alkalischmelze in den dreiwertigen Zustand übergeht.

$$2\ Fe + 12\ NaOH = 2\ Fe(OH)_3 + 6\ Na_2O + 3\ H_2.$$

Es werden also pro g-Atom Fe 3 g-Atome Wasserstoff entwickelt. Beim Silicium sind es 4 und beim Aluminium 3 g-Atome Wasserstoff pro g-Atom Metall.

Aus den Analysenergebnissen läßt sich errechnen, wieviel Wasserstoff oder als Verbrennungsprodukt Wasser bei der Alkalischmelze der verschiedenen Ferrosiliciumsorten zu erwarten ist.

Berechnungsbeispiel 45%iges Ferrosilicium (Sorte 1): Als Wasserstoff entwickelnde Bestandteile wurden berücksichtigt: 46,25% Si, 50,45% Fe und 1,19% Al. Die stöchiometrisch errechneten Wasserstoffmengen wurden auf Wasser umgerechnet (F = 8,9364). Alles wurde auf 0,5000 g Ferrosilicium bezogen.

Si: 1,0000 g Si entwickeln 0,1437 g H.
In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0{,}5 \cdot 0{,}4625 = 0{,}2312$ g Si enthalten.
Dieser Siliciummenge entsprechen $0{,}2312 \cdot 0{,}1437 = 0{,}0332$ g Wasserstoff.
Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0{,}0332 \cdot 8{,}9364 = 0.2967$ g Wasser.

Fe: 1,0000 g Fe entwickeln 0.0541 g H.
In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0{,}5 \cdot 0{,}5045 = 0{,}2522$ g Fe enthalten.
Dieser Eisenmenge entsprechen $0{,}2522 \cdot 0.0541 = 0{,}0136$ g Wasserstoff.
Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0{,}0136 \cdot 8{,}9364 = 0{,}1219$ g Wasser.

Al: 1,0000 g Al entwickeln 0,11211 g H.
In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0{,}5 \cdot 0{,}0119 = 0{,}00595$ g Al enthalten.
Dieser Aluminiummenge entsprechen $0{,}00595 \cdot 0{,}11212 = 0{,}000667$ g H.
Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0{,}000667 \cdot 8{,}9364 = 0{,}0071$ g Wasser.

Die Addition ergibt 0,4257 g Wasser oder 0,0476 g Wasserstoff. Analoge Berechnungen wurden auch für die anderen Sorten ausgeführt:

Fesi-Sorte	Menge Fesi g	Menge entw. Wasserstoff g	Dieser H-Menge entspricht H_2O-Menge g
1.	0,5000	0,0476	0,4257
2.	0,5000	0,0594	0,5308
3.	0,5000	0,0687	0,6140

Je höher der Siliciumgehalt des Materials liegt, um so mehr Wasserstoff wird bei der Alkalischmelze frei. Das ist darauf zurückzuführen, daß pro g-Atom Silicium 1 g-Atom Wasserstoff mehr frei wird als pro g-Atom Eisen und daß das Atom-Gewicht des Eisens etwa doppelt so hoch ist wie das des Siliciums.

Unter Einhaltung der Vorsichtsmaßnahmen, langsames Aufheizen der Proben und Beimengen von Kieselsäure zur Verlangsamung der Reaktion, wurden die Alkalischmelzen der verschiedenen Ferrosiliciumsorten wiederholt durchgeführt und die erhaltenen Versuchsergebnisse mit den theoretisch errechneten verglichen:

Fesi-Sorte	Menge Fesi g	Wasserstoff errechnet g	Wasserstoff gefunden g		Wasser errechnet g	Wasser gefunden g	
1.	0,2000	0,01904	0,01869	0,01891	0,1702	0,1670	0,1690
			0,01880	0,01875		0,1680	0,1676
			0,01904	0,01877		0,1702	0,1678
	0,2500	0,02381	0,02421		0,2128	0,2164	
			0,02363			0,2112	
			0,02350			0,2100	
2.	0,1500	0,01781	0,01725	0,01761	0,1592	0,1542	0,1574
			0,01781	0,01750		0,1592	0,1564
			0,01788	0,01768		0,1598	0,1580
3.	0,1000	0,01373	0,01374	0,01371	0,1227	0,1228	0,1226
			0,01378	0,01371		0,1232	0,1226
			0,01380	0,01365		0,1234	0,1220
			0,01371			0,1226	

Da sich bei der Zersetzung von Siliciden durch Säuren teilweise Silane bilden, schien es nicht ausgeschlossen, daß sie auch bei der Alkalischmelze der Ferrosiliciumsorten entstehen. Silane reagieren allerdings mit schmelzendem Ätznatron unter Bildung von Silicat und Wasserstoff, sie könnten im vorliegenden Fall aber durch das übergeleitete Transportgas aus der Reaktionszone weggeführt werden, ohne mit dem Ätznatron reagiert zu haben. Deshalb wurde der Gasstrom auf Silane geprüft. Siliciumwasserstoffe lassen sich thermisch zersetzen. Man kann daher die Bestimmung ganz ähnlich wie die Marshsche

Probe auf Arsenwasserstoff durchführen. Der Gasstrom wurde nach dem Verlassen des Reaktionsrohres zum Trocknen durch Magnesiumperchlorat geleitet und gelangte dann in ein Dreikugelrohr aus Supremaxglas, das auf Dunkelrotglut erhitzt war. Silane müssen sich unter Abscheidung eines sicht- und wägbaren Metallspiegels zersetzen. Die Wasserstoffbestimmung wurde im Anschluß daran wie sonst durchgeführt. Alle 3 Ferrosiliciumsorten wurden in der Weise der Alkalischmelze unterworfen. Eine Gewichtszunahme des Dreikugelrohres war nie feststellbar.

b) Versuche mit Eisen(II)-silicat.

Aus dem Ergebnis der Alkalischmelze von Ferrosilicium mit 46% Si und 50% Fe und aus dem rotbraunen Aussehen des Schmelzrückstandes war zu entnehmen, daß das Eisen dabei in den dreiwertigen Zustand übergeht. Wenn man also eine Substanz, die zweiwertiges Eisen enthält, der Alkalischmelze unterwirft, so sollte das Eisen auch hier unter Entwicklung von Wasserstoff in die dreiwertige Form übergehen.

$$2\,Fe^{2+} + 2\,NaOH = 2\,Fe^{3+} + Na_2O + H_2.$$

Je g-Atom zweiwertigen Eisens sollte also 1 g-Atom Wasserstoff frei werden. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden Alkalischmelzen von Ferrosilicat durchgeführt.

Aus dem Schmelzdiagramm FeO/SiO_2 ist ersichtlich, daß Fe_2SiO_4 die im Gesamtbereich beständigste Verbindung ist. In der Natur kommt sie als Fayalith in Mineralien vor. Nach W. Pukall[13] soll Eisenorthosilicat in Form von wenig lichtdurchlässigen grünlich graubraunen Kryställchen entstehen, wenn man FeO mit SiO_2 unter Ausschluß von Luft auf 950° erhitzt. Ferroorthosilicat enthält 71% FeO und 29% SiO_2. Wir machten mit Einsätzen dieser Zusammensetzung Versuchsschmelzen in einem Kohletiegel im Tammann-Ofen. Als Ausgangsstoffe wurden gebraucht: Silbersand mit 99,5% SiO_2 und Walzzunder mit 61,8% FeO und 33,7% Fe_2O_2. Da die Schmelze in stark reduzierender Atmosphäre gemacht wurde, war anzunehmen, daß das gesamte Eisen zur zweiwertigen Stufe reduziert würde. Der Gesamteisengehalt des Walzzunders entspricht dann 92,1% FeO.

1. Versuch: 58 g Silbersand und 156 g Walzzunder wurden im Graphittiegel gut durchgemischt und im Tammann-Ofen langsam bis auf 1300° C erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Masse sehr dünnflüssig und ganz in Wallung. Die Schmelze wurde kurze Zeit bei der Temperatur gehalten und dann im Tiegel erkalten gelassen.

2. Versuch: 87 g Silbersand und 234 g Walzzunder wurden in der gleichen Weise wie beim 1. Versuch zusammengeschmolzen. Die glühende Schmelze wurde dann in einer Kupferkokille abgeschreckt. Die Masse

hatte im Bruch strahlig in Richtung der fortschreitenden Abkühlung angeordnete Krystallbildungen.

Um die bei der Alkalischmelze dieses Materials im Stickstoffstrom zu erwartenden Mengen Wasserstoff bzw. Wasser errechnen zu können, war eine Analyse der erschmolzenen Ferrosilicate nötig.

Fayalith gehört zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten. Um den Kieselsäuregehalt bestimmen zu können, wurden 0,5000 g mit einem Gemisch von Na-K-Carbonat und Na_2O_2 aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und gravimetrisch bestimmt. Im Filtrat wurde das insgesamt vorliegende Eisen nach Zimmermann-Reinhardt durch Titration mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ermittelt. Zur Bestimmung des zweiwertigen Eisens wurden 0,5000 g Ferrosilicat im Kohlensäurestrom mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Flußsäure gelöst und dann mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlenwerten:

	% SiO_2	% FeO	% Fe_2O_3
1. Versuch . . .	31,2	65,1	3,3
2. Versuch . . .	30,4	64,6	4,44

Der Gehalt an Gesamteisen lag etwas höher als derjenige an zweiwertigem. Es war also doch noch etwas Fe_2O_3 enthalten. Proben der Ferrosilicate wurden in der gleichen Weise der Alkalischmelze unterworfen, wie es zuvor mit den Ferrosiliciumproben geschehen war. In der nachstehenden Zahlentafel sind die errechneten und die gefundenen Werte für Wasserstoff bzw. Wasser einander gegenübergestellt.

	Ferrosilicat g	Wasserstoff		Wasser	
		errechnet g	gefunden g	errechnet g	gefunden g
1. Vers.	1,0000	0,00913	0,00933	0,0816	0,0834
	2,0000	0,01826	0,01819	0,1632	0,1626
2. Vers.	1,0000	0,00905	0,00873	0,0809	0,0780
	2,0000	0,01810	0,01682	0,1618	0,1504

Wie zu ersehen, stimmen die Ergebnisse befriedigend überein.

c) Versuche mit Siliciumcarbid.

Carborundum setzt sich mit schmelzendem Ätznatron bei Rotglut und Luftzutritt unter Bildung von Alkalisilicat nach folgender Gleichung um:

$$SiC + 2\,NaOH + 2\,O_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Wenn aber die Reaktion im Stickstoffstrom bei Abwesenheit von Sauerstoff vor sich geht, verläuft sie anders. In der Literatur sind keine Angaben über diesen Reaktionsverlauf zu finden.

Wir prüften deshalb zunächst auf die durch die folgenden 2 Gleichungen angedeuteten Möglichkeiten:

$$SiC + 6\,NaOH = Na_2SiO_3 + CO + 3\,H_2 + 2\,Na_2O$$
$$SiC + 8\,NaOH = Na_2SiO_3 + CO_2 + 4\,H_2 + 3\,Na_2O.$$

Darnach sollten also nebeneinander Wasserstoff und CO oder CO_2 entstehen. Feinst gepulvertes reines Siliciumcarbid wurde der Alkalischmelze im Stickstoffstrom unterworfen. Auf Wasserstoff wurde in der gleichen Weise geprüft wie bei den Alkalischmelzen der Ferrosiliciumsorten. Erst bei höherer Temperatur, etwa 700° C, waren größere Mengen Wasser als Verbrennungsprodukt des Reaktionswasserstoffs zu bemerken. Die erhaltenen Werte waren auch bei einer Schmelztemperatur von 800° C nicht reproduzierbar. Das eingesetzte Siliciumcarbid war niemals völlig zersetzt, auch nach 3stündigem Schmelzen waren noch größere Mengen in unzersetzter Form im Rückstand.

Zur Prüfung auf CO_2 und CO wurden die entweichenden Reaktionsgase nach Trocknung durch ein Natronkalkrohr und im Anschluß daran über auf 300° C erhitztes Kupferoxyd geleitet. Wasserstoff und eventuell vorhandenes Kohlenmonoxyd sollten hier verbrennen. Zur Prüfung auf die Verbrennungsprodukte waren in üblicher Weise Wägeröhrchen mit Magnesiumperchlorat und Natronkalk angeschlossen. Bei der Durchführung der Alkalischmelzen war in keinem der beiden Natronkalkrohre eine Gewichtszunahme festzustellen. Es war also weder CO noch CO_2 im Gasstrom enthalten. Die Alkalischmelzen wurden jeweils etwa 2 Std oder noch länger bei der Schmelztemperatur belassen.

Die Ergebnisse der Schmelzen sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

SiC g	Schmelztemperatur ° C	Reaktionswasserstoff g	Wasser g
1,0000	810	0,03124	0,2792
1,0000	810	0,02694	0,2408
1,0000	800	0,02061	0,1842
1,0000	800	0,02240	0,2002
1,0000	780	0,03500	0,3128
1,0000	770	0,02443	0,2184
1,0000	770	0,02096	0,1876
1,0000	760	0,01962	0,1754
1,0000	750	0,01620	0,1448
1,0000	700	0,00241	0,0216
0,5000	800	0,01804	0,1612
0,5000	700	0,00839	0,0750
0,5000	650	0,00192	0,0172
0,5000	600	0,00125	0,0112
0,5000	550	0,00089	0,0080

Es ist auffallend, daß die Mengen Wasserstoff und Wasser auch bei gleicher Schmelzdauer und -temperatur so stark variierten. Das oberflächlich angegriffene Siliciumcarbid überzog sich wahrscheinlich mit einer Kieselsäureschicht, die vor weiterem Angriff schützte. Eine wesentliche Steigerung der Schmelztemperatur war mit Rücksicht auf das Silbergerät nicht möglich.

Da weder Kohlenmonoxyd noch Kohlendioxyd in wägbaren Mengen als Reaktionsprodukte festgestellt werden konnten, lag die Vermutung nahe, daß Siliciumcarbid in der Alkalischmelze unter Rücklassung von elementarem Kohlenstoff (Graphit) reagiert, etwa nach folgender Gleichung:

$$SiC + 4\,NaOH = Na_2SiO_3 + C + 2\,H_2 + Na_2O.$$

Um das zu prüfen, bestimmte man die nach obiger Gleichung zu erwartenden Reaktionsprodukte quantitativ und zwar:

1. den Wasserstoff wie auch bisher durch Verbrennung über CuO und Wägung des Wassers;

2. die Kieselsäure der Schmelze, indem man Silberhülse und -schiffchen mit Wasser von der Schmelzmasse befreite, vom ungelösten Rückstand abfiltrierte, die wäßrige Lösung, die Kieselsäure als Alkalisilicat enthielt, ansäuerte und die Kieselsäure in bekannter Art abschied und zur Wägung brachte;

3. den freien Kohlenstoff, indem man nach dem Aufnehmen der Schmelze mit Wasser den noch ungelösten Teil über ausgeglühtem Asbest abfiltrierte, wusch und trocknete. Im Rückstand wurde dann die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bei 750—800° C vorgenommen.

SiC g	Schmelztemperatur ° C	Wasserstoff g	Wasser g	Schmelzrückstand SiO_2 g	Schmelzrückstand CO_2 g
1,0000	780	0,02363	0,2112	0,7984	0,0180
1,0000	810	0,02840	0,2538	1,1298	0,0224
1,0000	820	0,03574	0,3194	0,8282	0,1082
1,0000	820	0,02141	0,1914	0,7726	0,0090

Die gefundenen Werte für Wasser, Kieselsäure und Kohlensäure entsprechen auch nicht annähernd den nach der Gleichung zu erwartenden Mengenverhältnissen:

$$CO_2 : SiO_2 : H_2O = 1{,}22 : 1{,}68 : 1.$$

Demnach lag die Annahme nahe, daß außer Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe bei der Alkalischmelze des Siliciumcarbids gebildet werden. Um auch diese erfassen zu können, wurde der Gasstrom über Kupferoxyd geleitet, das in einem Quarzrohr auf etwa 600° C erhitzt war. Die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlensäure wurden hintereinander im Wägeröhrchen aufgefangen. Nachdem festgestellt war, daß die Wassermenge danach merklich höher lag und auch Kohlensäure entstanden war, wurde der Gasstrom zur fraktionierten Verbrennung 2 mal über Kupferoxyd geleitet, um eine Trennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff herbeizuführen. Das erste Rohr war auf 280—300° C temperiert und mit einem Trocknungsröhrchen verbunden. Daran schloß

sich das zweite Rohr an, das etwa 700° C heiß war und zu einem Trocknungsröhrchen und dann zu einem Natronkalkröhrchen führte.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	SiC g	Schmelztemperatur °C	Wasserstoff g	Wasser g	Verbrennung der KW			Schmelzrückstand	
					Wasser g	CO_2 g	G : H	SiO_2 g	CO_2 g
1.	1,0000	810		0,4220		0,3690		0,8056	0,0060
2.	1,0000	800	0,02 846	0,2544	0,5418	0,6728	1 : 4,04	0,5068	0,0100
3.	1,0000	780	0,02 005	0,1792	0,3700	0,4546	1 : 4,05	0,5650	0,0058
4.	1,0000	740	0,00 877	0,0784	0,2540	0,3086	1 : 4,00	0,8656	0,0272
5.	1,0000	690	0,00 597	0,0534	0,1994	0,2422	1 : 3,98	1,0738	0,0046

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ergab das Verhältnis C : H = 1 : 4. Die bei der Schmelze durch Aufschluß entstandene Menge Kieselsäure steht zu der Gesamtmenge des durch Verbrennung gebildeten Wassers (aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff) annähernd im erwarteten Verhältnis $SiO_2 : H_2O = 1{,}68 : 1$. Ganz exakt ist dieses Verhältnis allerdings nicht, was wohl darauf zurückgeführt werden kann, daß das Silberrohr auch von außen stark durch Schmelze verklebt war. Es blieb Schmelze an der Innenwandung des Pythagorasrohres hängen oder aber es kam Pythagorasmasse mit zur analysierten Schmelze. Der Gehalt des Schmelzrückstandes an freiem Kohlenstoff war sehr gering und stand in keinem konstanten Verhältnis zu den übrigen Reaktionsprodukten.

d) Versuche mit Graphit.

In Analogie zur Reaktionsweise des nächsthöheren Homologen, des Siliciums, ist eine Reaktion zwischen Graphit und schmelzendem Ätznatron in folgender Weise denkbar:

$$C + 4\,NaOH = Na_2CO_3 + Na_2O + 2\,H_2.$$

F. Haber und L. Brunner[14] stellten fest, daß sich Holzkohle in siedender Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung, aber ohne Bildung von Kohlenoxyd löst. C. Liebenow und L. Strasser[15] berichten, daß Kohle in geschmolzenem Ätzkali immer unter Bildung von Kaliumcarbonat gelöst würde. In Gmelins Handbuch[16] ist angeführt, daß bei anodischer Oxydation von Kohleelektroden in alkalischen Flüssigkeiten Mellithsäure und ähnliche Verbindungen entstehen.

Bei der Alkalischmelze von Graphit bei höherer Temperatur wurde eine beträchtliche Menge Reaktionswasserstoff gefunden. Die Reaktion setzte erst oberhalb von 700° C in größerem Umfang ein. Zur Durchführung der Alkalischmelzen diente Graphit mit 98,4% Kohlenstoff. Die Schmelzen wurden 4 Std lang auf 800° C gehalten.

Der Reaktionswasserstoff wurde bestimmt und der Schmelzrückstand auf seinen Gehalt an unzersetztem Kohlenstoff untersucht. Beim Aufnehmen der Schmelze mit heißem Wasser färbte sich das Silbergerät braun, was sich mit Salzsäure aber wieder beseitigen ließ. Bei einem Versuch wurde das Reaktionsgas fraktioniert verbrannt, um auf Kohlenwasserstoffe zu prüfen:

Graphit (rein) g	Wasserstoff g	Wasser g	C im Rückstand g	Menge C dem H entsprechend g
0,2460	0,02558	0,2286	0,1366	0,0740
0,1280	0,01013	0,0906	0,0609	0,0609

Kohlenwasserstoffe wurden in dem Gasstrom nicht in nennenswertem Umfang gefunden. Auch fielen Prüfungen auf Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd negativ aus. Von weiteren Untersuchungen wurde abgesehen, weil das Silbergerät bei der Alkalischmelze von Graphit stark angegriffen wurde.

e) Versuche mit Oxyden.

Im Hinblick auf die Anwendung der Alkalischmelze zur Analyse von Ferrosiliciumschlacken interessierte das Verhalten folgender Oxyde: SiO_2, Al_2O_2, CaO und MnO.

Die ersten vier Oxyde reagieren mit schmelzendem Ätznatron in der benutzten Versuchsanordnung ohne bemerkbaren Effekt. Wie auch nicht anders zu erwarten war, wurde kein Wasserstoff als Reaktionsprodukt festgestellt. Mangan(II)-oxyd ist verhältnismäßig leicht oxydierbar. Nach der Feststellung, daß Eisen bei der Alkalischmelze bis zur dreiwertigen Stufe oxydiert wird, lag es auf der Hand, auch MnO auf seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumhydroxyd in der Schmelze zu untersuchen. C. Boswell und J. V. Dickson[17] berichten, daß Salze niederer Oxydationsstufen beim Schmelzen mit NaOH unter Entwicklung von Wasserstoff oxydiert werden. Eine Reaktion des Mangan(II)-oxyds ist unter Bildung von Manganit denkbar:

$$MnO + 2\,NaOH = Na_2MnO_3 + H_2.$$

Bei der Durchführung der Schmelze wurde das anfänglich graugrün gefärbte MnO teilweise dunkelbraun. Wasserstoff wurde in der üblichen Bestimmungsart in geringen Mengen gefunden.

MnO g	Schmelztemperatur °C	Schmelzdauer Std	Wasserstoff g	Wasser g	H_2O bei quant. Umsatz g
0,5000	800	3	0,00288	0,0258	0,1270
0,5000	550	1½	0,00022	0,0020	0,1270

3. Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Alkalischmelze der Ferrosiliciumsorten mit 45, 75 und 90% Si wurden die zu erwartenden Mengen Wasserstoff gefunden. Bereits bei einer Reaktionstemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von 1½ Std wurde eine quantitative Zersetzung des Materials erzielt, auch bei der nur 45% Si enthaltenden Sorte, die am langsamsten von Alkali angegriffen wird. Die Werte stimmten gut überein. Die Abweichungen von den theoretisch errechneten Mengen Wasserstoff betrugen nicht mehr als 3%.

Durch die Alkalischmelze von Eisen(II)-silicat wurde die Feststellung erhärtet, daß das Eisen zur dreiwertigen Stufe oxydiert und die entsprechende Wasserstomffenge in Freiheit gesetzt wird.

Die Alkalischmelze von Siliciumcarbid erbrachte das Ergebnis, daß bei Schmelztemperaturen oberhalb 700° C Wasserstoff und Methan entwickelt werden. Teilweise verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$SiC + 4\,NaOH = Na_2SiO_3 + CH_4.$$

Das ist nicht so sehr erstaunlich, da man SiC formell als Methanderivat auffassen kann. Die Carbide, die man auch noch als Substitutionsprodukte des Methans ansehen kann, Be_2C und Al_4C_3 liefern bereits bei der einfachen Hydrolyse Methan.

Ein Teil des Siliciumcarbids reagiert direkt unter Wasserstoffentwicklung.

$$SiC + 4\,NaOH = Na_2SiO_3 + C + 2\,H_2 + Na_2O.$$

Bei der Alkalischmelze von Graphit wurde bei entsprechend hoher Schmelztemperatur oberhalb 700° C auch eine Entwicklung von Wasserstoff beobachtet.

$$C + 4\,NaOH = Na_2CO_3 + Na_2O + 2\,H_2.$$

Die Versuchsergebnisse deuten daraufhin, daß pro g-Atom Kohlenstoff weniger als 4 g-Atome Wasserstoff entwickelt werden, d. h. die Reaktion verläuft nicht allein im Sinne dieser Gleichung, sondern es bilden sich möglicherweise noch Graphitoxyd und Mellithsäure. Auf diese Reaktion zwischen Kohlenstoff und Ätznatron ist es zurückzuführen, daß im wasserunlöslichen Teil des Schmelzrückstandes von Siliciumcarbid weniger Kohlenstoff als erwartet gefunden wurde. Auch Mangan(II)-oxyd wird bei der Alkalihydroxydschmelze teilweise oxydiert.

Für die Anwendung der Alkalischmelze auf die Bestimmung der metallischen Bestandteile in Gemischen von Eisensiliciden, Kieselsäure und Siliciumcarbid, die auch freien Kohlenstoff und ganz geringe Mengen von Mangan(II)-oxyd enthalten können, ist es wichtig festzustellen, *daß Siliciumcarbid, Graphit und MnO bei Einhaltung einer*

Schmelztemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von höchstens 1½ Std keine störenden Wasserstoffmengen entwickeln. Durch Herstellung von Gemischen bekannter Zusammensetzung dieser 3 Substanzen mit Ferrosilicium und Kieselsäure wurde festgestellt, daß gegenüber den Schmelzen mit reinem Ferrosilicium keine wesentlichen Schwankungen auftraten. Die Abweichungen vom theoretisch errechneten Wert blieben innerhalb der Fehlergrenzen.

4. Spezieller Teil.

A. Ferrosiliciumschlacken.

Die Schlacken, die sich bei der Ferrosiliciumherstellung auf dem Metallbad ansammeln, bilden ziemlich harte aber spröde graugefärbte Brocken, die teilweise gut erkennbare metallische Einschlüsse enthalten. Die metallischen Anteile wurden bei der Aufbereitung der Proben möglichst weitgehend entfernt und das restliche Material fein gepulvert.

Auch in feinstgepulvertem Zustand sind diese Schlacken sehr resistent gegen den Einfluß irgendwelcher Chemikalien. Bei der Behandlung mit Säuren, Alkalihydroxydlösungen und sauren Aufschlußmitteln verblieben immer mehr oder weniger umfangreiche ungelöste Rückstände. Nur Natriumperoxyd führte zur vollständigen Zersetzung.

Die Schlacken bestehen zum größten Teil aus den Oxyden Al_2O_3, CaO und SiO_2. Diese sind als Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien enthalten oder bilden sich an der Oberfläche durch Oxydation (SiO_2). Von den Elektroden löst sich etwas Kohlenstoff und sammelt sich auch in der Schlacke an. Bei der Abscheidung der Schlacken werden metallische Anteile mitgeführt und bleiben fein verteilt in der Schlackenmasse enthalten. In ganz untergeordneten Mengen sind noch MnO und MgO enthalten. Es sind also 3 Arten von Bestandteilen zu unterscheiden, Oxyde, Carbide und Metalle.

B. Die übliche Analyse der Schlacken.

In Anlehnung an die Vorschriften, die das Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium für die Analysen von Schlacken gibt, wurden die Bestimmungen folgender Bestandteile ausgeführt: Gesamt-Silicium als SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, FeO, MnO und TiO_2.

Nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd wurde Kieselsäure als solche abgeschieden und durch Abrauchen mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure auf ihre Reinheit geprüft. Eisen und Mangan wurden zusammen als Hydroxyde abgeschieden und mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Aluminium wurde nach sorgfältiger Abtrennung des Eisens in essigsaurer Lösung als Aluminiumphosphat gefällt und gewogen. Der geglühte und gewogene Phosphatniederschlag wurde nach einem Alkalicarbonataufschluß mit Wasserstoffperoxyd colorimetrisch auf

Titan geprüft. Calcium wurde als Oxalat gefällt und dann mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Im Filtrat der Calciumfällung wurde das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, zu $Mg_2P_2O_7$ verglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes wurde eine Probe unter Zusatz von PbO_2 im Sauerstoffstrom bei 1150—1200° C verbrannt.

Soweit entsprach die Durchführung der Analysen den allgemein üblichen Methoden. Wenn man alle Bestandteile als Oxyde der niederen Oxydationsstufe in Rechnung stellt und außerdem annimmt, daß der Kohlenstoff in elementarer Form als Graphit vorliegt, so kommen bei der Addition der Prozentgehalte Summen heraus, die mehr oder weniger weit über 100 liegen.

C. Die Durchführung der Alkalihydroxydschmelze.

Um die Bestandteile in ihrer wahren Bindungsform anführen zu können, wurden mit den Ferrosiliciumschlacken Alkalischmelzen durchgeführt unter Einhaltung einer maximalen Schmelztemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von 1½ Std, von dem Augenblick an gerechnet, in dem die Schmelztemperatur von 550° C erreicht war. Aus der Menge entwickelten Wasserstoffs bzw. Wassers konnte der Gehalt der Schlacke an Ferrosilicium errechnet werden. Es wurde dabei die berechtigte Annahme gemacht, daß die metallischen Bestandteile in dem gleichen Verhältnis zueinander, in dem sie in dem Metallbad vorlagen, auch in den Schlacken enthalten sind. Wie auf Seite 165 festgestellt wurde, wird aus der Gewichtseinheit Ferrosilicium bei der Alkalischmelze um so mehr Wasserstoff entwickelt, je mehr Silicium das Material enthält.

	% Si	Menge Fesi g	Wasserstoff g	Wasser g
1.	46,25	1,0000	0,09527	0,8514
2.	74,30	1,0000	0,11880	1,0616
3.	92,60	1,0000	0,13741	1,2280

Streng genommen müßte man bei Durchführung der Schlackenanalysen wissen, welche Zusammensetzung das Metall hat, über dem die Schlacke entstand. Praktisch schwankt aber die Zusammensetzung des Ferrosiliciums nicht sehr stark. Es genügt also zu wissen, um welche Ferrosiliciumsorte es sich handelte, mit 45, 75 oder 90% Si. Die bei der Alkalischmelze erhaltenen Wassermengen entsprechen den metallischen Anteilen, die bei der Aufstellung der Analysenergebnisse berücksichtigt und von Oxyden in Abzug gebracht wurden.

Die Alkalischmelzen der verschiedenen Ferrosiliciumschlacken führten zu folgenden Ergebnissen:

	% Si im Metall ca	Fesi-Schlacke g	Wasserstoff g	Wasser g	Fesi-Gehalt der Schlacke %
1.	45	1,0000	0,00613	0,0548	6,43
	45	1,0000	0,00622	0,0556	
	45	1,0000	0,00611	0,0546	
2.	75	1,0000	0,00351	0,0314	2,94
	75	1,0000	0,00349	0,0312	
	75	1,0000	0,00346	0,0308	
3.	45	1,0000	0,00255	0,0228	2,75
	45	1,0000	0,00261	0,0234	
	45	1,0000	0,00264	0,0236	
4.	75	1,0000	0,00741	0,0662	6,25
	75	1,0000	0,00774	0,0668	
	75	1,0000	0,00741	0,0662	
5.	45	1,0000	0,04176	0,3732	46,12
	45	1,0000	0,04171	0,3728	
	45	1,0000	0,04176	0,3732	

Bei der Errechnung der Prozentgehalte des Ferrosiliciums wurden die in der Tabelle (S. 174) zusammengestellten Werte zugrunde gelegt. Sie geben die Beziehung von der gefundenen Wassermenge zur Ferrosiliciummenge.

Berechnungsbeispiel (Schlacke 1):

Für Ferrosilicium mit ca. 45% Si (Sorte 1) gilt folgende Beziehung.
1,0000 g Ferrosilicium entsprechen 0,8514 g Wasser. Daraus folgt:
0,0548 g Wasser entsprechen $0{,}0548 : 0{,}8514 = 0{,}0643$ g Ferrosilicium.
Bei einer Einwaage von 1,0000 g Schlacke sind das 6,43% Ferrosilicium.

Die 5. Schlackenprobe, die aus einem anderen Herstellungprozeß stammte als die anderen vier, enthielt sehr viel metallische Anteile in feinster Verteilung. Es war hierbei möglich, auch eine Probe des erschmolzenen Metalls zu erhalten. Dieses wurde auch analysiert und der Alkalischmelze im Stickstoffstrom unterworfen.

Die Analyse des 45%igen Ferrosiliciums (5) ergab:

Si: 44,0% Fe: 49,9% Al: 0,32%.

Ergebnisse der Alkalischmelze:

	Fesi g	Wasserstoff gefunden g	Wasserstoff errechnet g	Wasser gefunden g	Wasser errechnet g
5.	0,2000	0,01788	0,01810	0,1598	0,1618
	0,2000	0,01819		0,1622	
	0,2000	0,01792		0,1602	

Die so erhaltenen Werte für das Verhältnis der Wasser- und Ferrosiliciummengen zueinander wurden bei der Errechnung des Anteils an metallischen Stoffen in der 5. Schlacke zugrunde gelegt.

Die Möglichkeit einer Wasserstoffentwicklung infolge Oxydation etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens zur dreiwertigen Stufe brauchte nicht berücksichtigt zu werden. Der analytische gefundene Gehalt an Eisen war etwa gleich demjenigen, der dem Anteil an den metallischen Bestandteilen entsprach. Man kann also sagen, daß das gesamte Eisen als Metall vorliegt. Das Vorhandensein von Ferrosilicat ist auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Kieselsäure durch die in den meisten Ferrosiliciumschlacken in großem Überschuß vorhandenen stärker basischen Oxyde CaO und Al_2O_3 gebunden ist.

D. Die Bestimmung des Siliciumcarbids in den Schlacken.

Wie sich herausstellte, liegt nicht der gesamte Kohlenstoff in freier Form vor. Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom unter Zusatz von PbO_2 wurde die Gesamtmenge des überhaupt enthaltenen Kohlenstoffs bestimmt. Durch Verbrennung bei 750° C ohne Zuschlag wurde der Gehalt an freiem, ungebundenem Kohlenstoff ermittelt. Als Bindungsform des als Differenz der Kohlenstoffbestimmungen erhaltenen gebundenen Kohlenstoffs kommt nur das Siliciumcarbid in Frage. An Eisen ist kaum mehr in den Schlacken enthalten, als ihrem Gehalt an Ferrosilicium entspricht. Calcium- und Aluminiumcarbid müßten beim Versetzen mit Wasser Acetylen bzw. Methan entwickeln. Das war aber nicht zu beobachten. Der ermittelte gebundene Kohlenstoff wurde als Siliciumcarbid in Rechnung gestellt.

E. Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

Wie unter *B.* (S. 173) ausgeführt, wurden die Schlackenproben analysiert.

Die Auswertung führte zu folgenden Ergebnissen:

%	1	2	3	4	5
Gesamt-SiO_2	39,80	31,90	35,50	69,10	87,52
Al_2O_3	39,70	47,20	44,80	22,60	6,85
CaO	20,60	22,30	17,15	17,15	4,60
MgO	1,15	0,50	0,13	0,37	Spur
FeO	4,06	0,64	2,39	2,35	32,50
MnO	0,20	0,07	0,13	0,07	0,15
TiO_2	Spur	Spur	Spur	0	0
Gesamt-C	2,80	1,04	5,81	11,05	3,28
Summe	108,31	103,65	104,91	122,76	134,90

Die Korrektur dieser Werte erfolgte nach dem unter *C.* und *D.* ausgeführten Prinzip. Der Teil der insgesamt gefundenen Kieselsäure, der dem ermittelten Ferrosiliciumgehalt entsprach, wurde auf metallisches Silicium umgerechnet. Das gesamte, analytisch gefundene Eisen wurde als metallisch vorliegend angerechnet. Die dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff entsprechende Menge Silicium wurde von der Gesamtkieselsäure abgezogen.

Umrechnungsbeispiel Schlacke 1:

Schlacke 1 enthält 6,43% Ferrosilicium, welches aus ca. 45% Si und 51% Fe besteht. Außerdem sind 1,80% als Siliciumcarbid gebundener Kohlenstoff enthalten.

6,43% Ferrosilicium entsprechen 2,90% Si.
1,80% Kohlenstoff entsprechen 4,17% Si.
(Umrechnungsfaktor: $Si_{gesucht}/C_{gefunden}$ F = 2,336.)

Nach Umrechnung der insgesamt gefundenen Menge SiO_2 auf Si (F = 0,4672) werden die obigen beiden Siliciumwerte abgezogen und der Rest auf SiO_2 umgerechnet.

(Umrechnungsfaktor: $SiO_{2\ gesucht}/Si_{gefunden}$ F = 2,140.)
39,8% SiO_2 entsprechen 18,60% Si
abzuziehen 7,07% Si
Rest . . . 11,53% Si.

Diesen 11,53% Si entsprechen 24,70% SiO_2.

In der gleichen Art wurden bei allen 5 Schlackenproben die metallischen und carbidischen Bestandteile errechnet. Daraus folgen als endgültige Analysenergebnisse:

%	1	2	3	4	5
Al_2O_3	39,70	47,20	44,80	22,60	6,85
CaO	20,60	22,30	17,15	17,15	4,60
MgO	1,15	0,50	0,13	0,37	Spur
MnO	0,20	0,07	0,13	0,07	0,15
TiO_2	Spur	Spur	Spur	0	0
SiO_2	24,70	22,80	26,60	25,40	34,21
Fe (Fesi)	3,14	0,49	1,86	1,83	25,30
Si (Fesi)	2,90	2,20	1,25	4,70	20,29
C (SiC)	1,80	0,91	1,29	6,80	2,05
Si (SiC)	4,17	2,11	3,05	15,80	4,75
Freier C	1,00	0,13	3,25	4,25	1,23
Summe	99,36	98,71	99,51	98,97	99,43

Die Tatsache, daß die Summen der Prozentgehalte etwas unter 100 bleiben, stellt einen Beweis dafür dar, daß in den Schlacken enthaltenen Komponenten ihrer wahren Bindungsform entsprechend eingesetzt sind.

Die Schlackenproben 1—4 enthalten einen Überschuß an basischen Oxyden. Während sie kompakte, feste Steine bilden, besteht Probe 5

aus einer leichteren, porösen, stark zergliederten Masse. Die darin enthaltenen basischen Oxyde reichen bei weitem nicht aus, die Kieselsäure zu binden. Probe 5 ist also im Gegensatz zu den anderen eine saure Schlacke.

Zusammenfassung.

Die analytische Bestimmung metallischer Bestandteile in Mischungen, die metallisches Silicium, Siliciumcarbid und Kieselsäure nebeneinander enthalten, wurde durch die Entwicklung eines neuen Verfahrens möglich. Der bei der Alkalihydroxydschmelze im inerten Gasstrom durch Reaktion der metallischen Anteile freiwerdende Wasserstoff wurde durch Verbrennung bestimmt und ließ einen Rückschluß auf den Gehalt der Analysensubstanz an metallischen Bestandteilen zu.

Störend beeinflußt wird diese Methode durch leicht oxydierbare Oxyde und Salze, z. B. die des zweiwertigen Eisens. Graphit und Siliciumcarbid in der Analysensubstanz wirken nur störend ein, wenn die Temperatur der Alkalischmelze über 550° C gesteigert wird. Sie entwickeln dann auch Wasserstoff und Siliciumcarbid außerdem Methan. 550° C und 1½ Std Schmelzdauer sind die geeigneten Bedingungen für die Bestimmung metallischer Stoffe, bei welchen sich auch Eisensilicide quantitativ zersetzen.

Das Alkalischmelzverfahren ist für folgende Trennungen zu empfehlen: Si—SiO_2, Al—Al_2O_3, Fe—Fe_2O_3 oder FeO—Fe_2O_3. Wenn mehrere oxydierbare Stoffe in der Substanz enthalten sind, darf entweder nur einer seiner Konzentration nach unbekannt sein oder es muß etwas über das Verhältnis der Wasserstoff entwickelnden Bestandteile zueinander bekannt sein.

Angewandt wurde das Verfahren auf die Analyse von Ferrosiliciumschlacken. Der Gehalt an Siliciumcarbid in diesen Schlacken wurde durch Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs indirekt ermittelt. Die Differenz von Gesamt-Silicium wurde als Kieselsäure eingesetzt. So wurde es möglich Eisensilicide, Siliciumcarbid und Kieselsäure, die in Ferrosiliciumschlacken nebeneinander vorkommen, analytisch genau zu trennen.

Literatur.

[1] Vigouroux: Chem. Zbl, **1895**, I, 811. — [2] Spielmann, P. E.: Chem. Zbl. **1905**, II, 571. — [3] Britzke, E.: Chem. Ztg **33**, 1098 (1909). — [4] Limmer, F.: Chem. Ztg **32**, 42 (1908); vgl. diese Z. **48**, 118 (1909). — [5] Stadeler, A.: Arch. f. Eisenhüttenw. **4**, 1 (1930); vgl. diese Z. **85**, 304 (1931). — [6] Roy Mott, W.: Chem. Ztg **32**, 43 (1908). — [7] Analyse der Metalle I, Schiedsverfahren, S. 307. Springer-Verlag 1949. — [8] Bornträger, H.: Diese Z. **38**, 350 (1899). — [9] Neumann, B.: Chem. Ztg **24**, 869, 888 (1900); vgl. diese Z. **40**, 119 (1901). — [10] Philips, M.: Angew. Chem. **18**, 1969 (1905). — [11] Le Blanc, M., u. O. Weyl: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2300

(1913). — [12] Fischer, F., u. E. Baerwind: Z. anorg. Chem. **97**, 57 (1916). — [13] Pukall, W.: Silicat-Z. **2**, 75 (1914). — [14] Haber, F., u. L. Brunner: Z. Elektrochem. **10**, 697 (1904). — [15] Liebenow, C., u. L. Strasser: Z. Elektrochem. **3**, 353 (1897). — [16] Gmelin-Handbuch: 7. Aufl. I, S. 526 (1911). — [17] Boswell, C., u. J. V. Dickson: J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1773 (1918). — [18] Seibert, H.: Chem. Ztg **55**, 117 (1931).

Prof. Dr. Robert Schwarz, Aachen, Templergraben 57.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über die photometrische Chrombestimmung in Wolframstählen.

Von
E. Asmus.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. Januar 1952.)

Es fehlt nicht an zuverlässigen gravimetrischen und titrimetrischen Chrombestimmungsverfahren. Trotzdem setzen sich optische, vor allem photometrische Bestimmungsmethoden wegen ihrer Bequemlichkeit und Schnelligkeit immer mehr durch und verdrängen die klassischen Verfahren zusehends.

Die optische Chrombestimmung in Stählen weist jedoch noch gewisse Mängel auf. Die bekanntesten Verfahren dürften von H. Pinsl[1] stammen. Nach der einen, sehr allgemein ausgearbeiteten Vorschrift können auch Wolframstähle untersucht werden, jedoch ist das Verfahren recht umständlich. Unter anderem bedingt die erforderliche Filtration der Lösung nicht nur eine Verzögerung, sondern bedeutet auch eine Fehlerquelle, da die Papierfilter eine gleichbleibende Qualität aufweisen müssen und stets die gleiche Vorbehandlung mit Natronlauge erfordern.

K. Dietrich[2] hat die Chrombestimmung in Stählen wesentlich vereinfacht. Er löst den Stahl in Königswasser und oxydiert das Chrom mit Perchlorsäure. Seine Methode, die für Gehalte von 0,2—2% Cr ausgearbeitet ist, liefert in kürzester Zeit sehr gute Ergebnisse, versagt aber wegen der Verwendung des Königswassers bei Wolframstählen. Es entsteht in diesem Falle eine zusätzliche Färbung und Trübung, die beide nicht kompensiert werden können. Das Verfahren ist daher auf *wolframfreie* Stähle beschränkt.

Die zweite Pinslsche Bestimmungsmethode ist wesentlich einfacher als das erste, oben erwähnte Verfahren desselben Autors. Es ist aber auf schwefelsäurelösliche Stähle beschränkt und erfordert ebenfalls eine Filtration. Das Lösen der Stahlprobe geschieht hier in einer manganhaltigen Schwefelsäure; während der mit Persulfat durchgeführten

Oxydation des Chroms scheidet sich Mangandioxyd ab, das abfiltriert werden muß. Es wird dabei vorgeschrieben, durch ein hartes Filter zu filtrieren, das erste Filtrat zu verwerfen und erst das zweite als Küvettenfüllung zum Photometrieren zu benutzen. Auch bei dieser Methode kann daher die unterschiedliche Qualität des Filtermaterials gegebenenfalls zu Fehlergebnissen führen.

Pinsl selbst gibt für sein zweites Verfahren keine Beleganalyse eines Wolframstahles. Nachprüfungen ergaben, daß in einem solchen Falle die gemessenen Extinktionswerte stets zu hoch ausfallen. Die zu photometrierenden Lösungen haben auch nicht die typische gelbe Bichromatfarbe, sondern sind rötlich-braun.

Um die Wirkung verschiedener Filter genau zu studieren und das Verfahren eventuell auch für Wolframstähle anwendbar zu machen, wurden mehrere Filtersorten auf ihr Verhalten bei der Filtration der nach der Pinslschen Vorschrift erhaltenen trüben und zusätzlich durch den W-Gehalt des Stahles gefärbten Lösungen untersucht. Der Teststahl hatte u. a. 4,80% Cr und 18,6% W.

Die Untersuchungen ergaben, daß bei der Filtration der nach Pinsl vorbereiteten Lösung zwei verschiedene Effekte auftreten, die sich bei gewissen Filtersorten überlagern können. Es sind dies: a) ein mechanischer Effekt der Filterporenverstopfung, b) ein Adsorptionseffekt an der Filtersubstanz.

Überwiegt der Effekt a (schnellfiltrierendes Hartfilter 1573 von Schleicher & Schüll), so klären sich die anfänglich trüben Filtrate immer mehr, der gemessene Extinktionswert wird geringer, erreicht aber auch dann, wenn mehrere Lösungsanteile durch das Filter gelaufen sind, nicht den Sollwert.

Bei den Filtern 602h, Hartfilter 1575 und Blauband 589[3] überwiegt der Effekt b. Hier werden die Adsorptionszentren des Filters bei steigendem durchfiltrierten Volumen immer mehr abgesättigt, die Adsorption wird immer unvollkommener und der gemessene Extinktionswert der klaren Lösung steigt von Filtrat zu Filtrat an. Aber schon das erste Filtrat — und erst recht das zweite, wie es die Pinslsche Vorschrift verlangt —, ergeben zu hohe scheinbare Chromgehalte.

Das Hartfilter 1574 mit mittlerer Filtriergeschwindigkeit zeigt schließlich ein Verhalten, das sich nur aus dem Zusammenwirken der Effekte a und b erklären läßt. Mit steigender Filtratnummer fällt hier die Extinktion zunächst, um dann wieder schwach anzusteigen. Abb. 1 gibt das Ergebnis der Messungen graphisch wieder.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche deuteten darauf hin, daß es möglich sein müßte, unter Ausnutzung des Adsorptionseffektes nach der Pinslschen Vorschrift eine Cr-Bestimmung auch in W-Stählen durchzuführen. Die Oberfläche des verwendeten Filters mußte nur groß genug

gewählt werden, um die zusätzlich bei W-Stählen auftretende kolloidale Färbung bereits bei der ersten Filtration restlos zu adsorbieren. Zu diesem Zwecke wurde das *erste* Filtrat bei steigender Anzahl ineinandergelegter Blaubandfilter von 11 cm Durchmesser auf seine Extinktion untersucht. Bei 3 Filtern bereits ergibt sich die dem wahren Cr-Gehalte entsprechende Extinktion, wie es Abb. 2 zeigt.

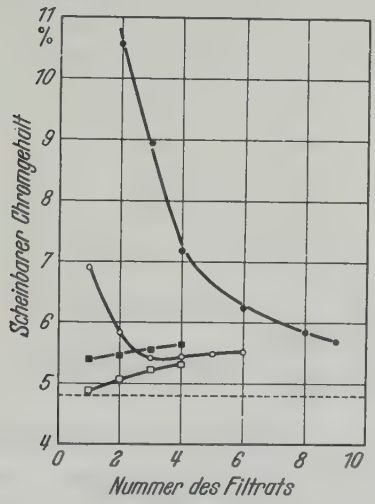


Abb. 1.

Obgleich hiermit gezeigt sein dürfte, daß bei entsprechender Modifizierung des PINSLschen Verfahrens dieses auch bei wolframhaltigen Stählen anwendbar ist, so ist doch in der schwankenden Qualität der Filter eine zu große Fehlerquelle enthalten, um mit Sicherheit die Methode anwenden zu können.

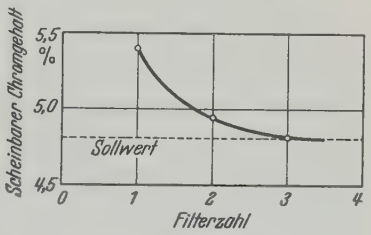


Abb. 2.

Abb. 1. Scheinbarer Chromgehalt eines Wolframstahles ermittelt aus der Extinktion einer nach PINSL vorbereiteten Lösung als Funktion der Filtratnummer. ● Filter 1573, ○ Filter 1574, □ Filter 1575, ■ Filter 602h, ------ Sollwert.

Abb. 2. Scheinbarer Chromgehalt eines Wolframstahles ermittelt aus der Extinktion des ersten Filtrates einer nach PINSL vorbereiteten Lösung in Abhängigkeit von der Zahl der zur Filtration benutzten Filter.

Es ist nach Ansicht des Verfassers stilwidrig, bei photometrischen Analysen mit trüben Lösungen zu arbeiten, die vor dem Einfüllen in die Küvette erst filtriert werden müssen. Eine optisch-analytische Vorschrift sollte daher, wenn irgend möglich, so ausgearbeitet werden, daß Filtrationen überflüssig sind. Von diesem Wunsche ausgehend wurde eine neue Vorschrift für die Bestimmung von Chrom in Wolframstählen ausgearbeitet, die gleichzeitig den sonst üblichen Fluoridzusatz vermeidet. Bei Reihenbestimmungen greift das Fluorid in saurer Lösung stets die Küvetten nach einer gewissen Zeit an und schädigt diese durch Trübung der vom Licht durchstrahlten Wände.

Bei der im folgenden mitzuteilenden neuen Vorschrift wird der Stahl nicht wie bei DIETRICH in Königswasser, sondern in einem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch gelöst. Dadurch wird das Wolfram maskiert. Außerdem sind in der Mischsäure viele Stähle löslich, die sich in

der manganhaltigen Schwefelsäure nach Pinsl nur schwer oder gar nicht lösen. Der hohe Phosphorsäuregehalt macht außerdem die Verwendung von Fluorid überflüssig.

Die Oxydation des Chroms geschieht wie bei Dietrich mittels 70%iger Perchlorsäure. Das hierbei gleichzeitig zum Permanganat oxydierte Mangan wird durch Oxalsäure entfärbt. Andere Reduktionsmittel ergaben keine reproduzierbaren Werte. Entweder war die Reduktion des Permanganats nicht vollständig oder das Reduktionsmittel reduzierte auch ganz oder teilweise das Bichromat. Die Wirkung der Oxalsäure kann der Abb. 3 entnommen werden. Der untersuchte Stahl wies einen

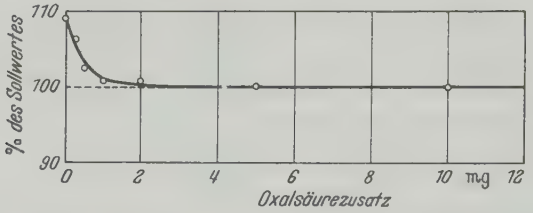


Abb. 3. Einfluß eines Oxalsäurezusatzes auf den nach der angegebenen Vorschrift ermittelten Chromgehalt einer Stahlprobe.

Gehalt von 1,13% Cr neben 0,96% Mn auf. Ohne Oxalsäurezusatz ergibt sich selbstverständlich ein zu hoher Extinktionswert und damit auch ein zu hoher scheinbarer Chromgehalt. Mit wachsender Oxalsäuremenge sinkt der gemessene Extinktionswert und erreicht bei etwa 2,5 mg Oxalsäurezusatz (auf 250 mg Stahl) den Sollwert. Dieser Wert bleibt bei weiterem Oxalsäurezusatz erhalten; erst bei 100 mg Oxalsäure beginnt die Extinktion wieder anzusteigen wegen Ausbildung des Eisenoxalatkomplexes. Der hohe Phosphorsäuregehalt ist also sehr zweckmäßig, denn er verhindert die Wechselwirkung des Eisens mit der Oxalsäure. Der in der nachstehenden Analysenvorschrift angegebene Oxalsäurezusatz beseitigt die Permanganatfärbung bis zu einem Mn-Gehalt von 3,5% im untersuchten Stahl (bei Gehalten über 5% Cr kann der Mn-Gehalt 7% betragen), also einem Wert, der praktisch nie vorliegen wird.

Nachstehend sei die Vorschrift für die Bestimmung von Chrom in Wolframstahl unter Benutzung des Photometers Leifo oder des Leitz-Kompensations-Photometers gegeben.

In einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben werden 250 mg Stahl (bei Gehalten über 5% Cr 125 mg) unter Erwärmen in 30 ml Mischsäure (300 ml Phosphorsäure p. a. D = 1,7 und 150 ml Schwefelsäure p. a. D = 1,84 zum Liter mit Wasser aufgefüllt) gelöst. Die ausgeschiedene Kohle oxydiert man mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und setzt der auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeengten klaren Lösung 10 ml 70%iger Perchlorsäure (reinst) hinzu. Bei Zugabe der Perchlorsäure nehme man den Erlenmeyer-Kolben von der Flamme. Es wird nun weiter erhitzt bis die Oxydation des Chroms beendet ist. Die Flüssigkeit beginnt

stark zu rauchen und die ursprünglich grünliche Farbe der Lösung wechselt hierbei nach rotorange, wobei gleichzeitig ein gleichmäßiges Sieden einsetzt. Nach diesem Zeitpunkt lasse man noch eine Minute kochen, nehme dann den Kolben von der Flamme, lasse etwas abkühlen und spüle die Lösung in einen 100 ml- (bei Cr-Gehalten zwischen 10 und 20% in einen 250 ml-) Meßkolben. Nun werden in die noch gut warme aber nicht mehr heiße Lösung 10 ml Oxalsäureslösung (1 g kryst. Oxalsäure im Liter) gegeben. Man kühle darauf den Meßkolben unter fließendem Wasser und fülle ihn zur Marke auf. Die klare Lösung photometriert man unter Verwendung von Quecksilberlicht und des Filters Hg 436.

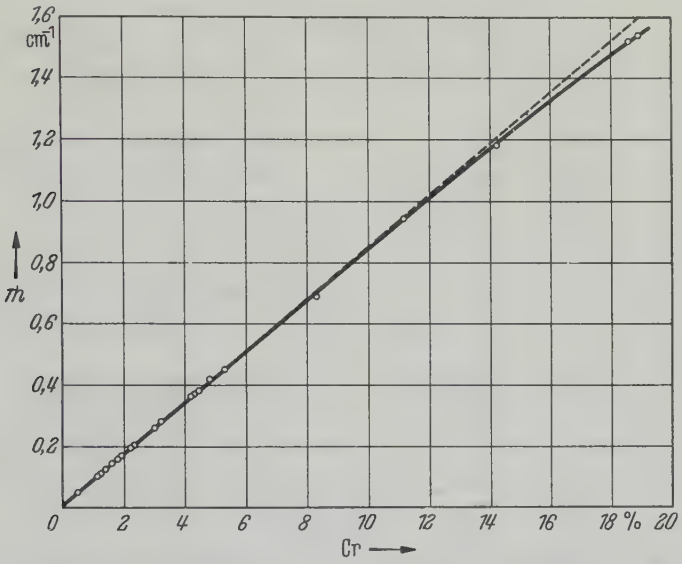


Abb. 4. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls einer nach der angegebenen Vorschrift erhaltenen Bichromatlösung von dem Chromgehalt einer Stahlprobe. Stahleinwaage 250 mg/100 ml.

Die Vorschrift gilt für Chromgehalte bis zu 20%; es ist nicht empfehlenswert, Stähle mit einem Chromgehalt unter 0,2% zu untersuchen, da in diesem Falle die Extinktion zu gering wird.

Die Auswertung geschieht unter Zuhilfenahme nachstehender Formeln:

für Gehalte 0,2— 5% Cr	% Cr = 11,67 (m — 0,006)
5—10% Cr	% Cr = 23,34 (m — 0,003)
10—20% Cr	% Cr = 58,35 (m — 0,0012)

m bedeutet dabei den Extinktionsmodul in cm^{-1}.

Ni und Co bedingen eine kleine Korrektur. Für je 1% Ni oder Co sind 0,005% Cr abzuziehen. Bei kleinen Ni- und Co-Gehalten erübrigt sich die Korrektur.

Die oben angegebenen Formeln wurden aus Eichmessungen an Stählen bekannter Zusammensetzung abgeleitet. Sämtliche Messungen wurden

mit dem Leitz-Kompensations-Photometer durchgeführt. Zu jedem Chromgehalt wurde der Extinktionsmodul ermittelt und das Ergebnis der Messungen in Abb. 4 dargestellt. Man erkennt, daß die zunächst bei kleinen Chromgehalten geradlinige Kurve (für den Bereich 0—5% Cr in vergrößertem Maßstabe in Abb. 5 dargestellt) nicht durch den Koordinatenursprung geht. Hierdurch wird die Korrektur am Extinktionsmodul in den oben angegebenen Formeln bedingt. Oberhalb von etwa 6% Cr weicht die Eichkurve immer stärker von dem geradlinigen Verlauf

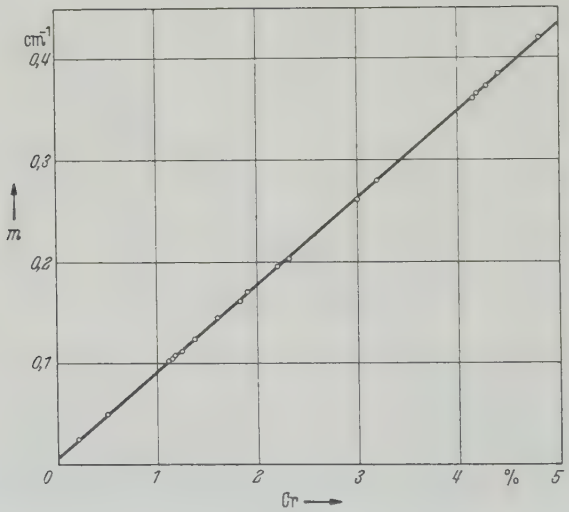


Abb. 5. Eichkurve zur Bestimmung von Chrom in Stahl im Gebiete 0—5% Cr.

ab. Diese Abweichung bedingt eine Reduktion der gemessenen m-Werte auf den Bereich unter 5% Cr, was dadurch geschieht, daß bei Gehalten über 5% Cr die halbe Einwaage, bei Gehalten zwischen 10 und 20% außerdem ein größerer Meßkolben verwendet wird.

Nach der oben gegebenen Vorschrift wurde eine größere Anzahl von Stählen mit Wolframgehalten bis zu 20% und variablem bekanntem Cr-Gehalt analysiert. Ein Teil der Ergebnisse ist in der Tab. 1 wiedergegeben, die auch eine Übersicht über die Zusammensetzung der untersuchten Stähle gibt.

Zusammenfassung.

Durch Untersuchung der Filtrationseigenschaften einer Anzahl von Filtersorten wird gezeigt, daß ein von H. Pinsl angegebenes Chrombestimmungsverfahren bedingt auch bei Wolframstählen angewandt werden kann. Es wird ferner eine neue Vorschrift zur Chrombestimmung

in Wolframstählen für Cr-Gehalte 0,2—20% und W-Gehalte 0—20% unter Benutzung des Photometers Leifo oder des Leitz-Kompensations-Photometers angegeben.

Tabelle 1.

Stahl-Nr.	Prozentgehalt												
	C	Si	P	S	Mn	Mo	Co	Ni	V	Cu bzw. Ti	W	Cr	Cr optisch gefund.
K 35	0,83	0,30	—	—	0,29				0,09		0,62	0,10	$0,10_5$
48	1,17	0,20	0,015	0,009	0,25					*Cu* 0,2	1,99	0,21	$0,21_5$
N 1												0,50	0,50
K 8	0,60	0,93	0,020	0,006	0,28				0,25		2,00	1,12	1,12
10	1,04	0,34	0,018	0,006	0,96				0,11		1,14	1,13	1,14
N 2						0,21						1,16	1,14
K 33	1,10	0,27	0,016	0,013	0,35				0,20		1,35	1,18	1,18
40	0,35	0,99	—	—	0,36				0,21		4,23	1,25	1,21
44	0,06	0,43	—	—	0,42						1,10	1,38	1,38
6	0,27	0,70	0,024	0,006	0,35	0,50			0,36		4,55	1,61	1,61
2	0,44	0,33	0,018	0,004	0,79	0,30		0,15		0,21		1,83	1,82
N 4						0,34			0,20			1,92	1,91
K 24	0,29	0,26	0,012	0,013	0,37			0,18	0,54		4,34	2,21	2,20
9	0,29	0,37	0,021	0,006	0,27	0,30			0,58		4,55	2,32	2,31
31	0,35	0,29	0,012	0,010	0,39			0,10	0,60		4,76	3,00	2,99
5	0,29	0,50	0,022	0,005	0,36	0,41		1,89	0,40		9,90	3,20	3,19
28	0,96	0,24	0,011	0,010	0,23	2,78			2,24		3,43	4,15	4,13
30	1,35	0,20	0,012	0,017	0,30	0,89	4,66		3,55		12,21	4,18	4,19
16	—	0,34	—	—	0,37	0,67	5,98		1,70		19,4	4,26	4,27
26	0,84	0,16	0,012	0,011	0,24	0,80	4,69		1,51		18,92	4,28	4,27
13	—	0,16	—	—	0,45	0,42	2,96		2,11		10,85	4,40	4,41
15	—	0,23	—	—	0,36	1,12	5,15		1,53		18,3	4,40	4,41
20	0,75	0,31	—	—	0,32	0,93	5,16	0,55	2,06		18,6	4,80	4,83
14	—	0,25	—	—	0,18	0,86	4,30		3,70		12,5	4,80	4,80
47	0,065	0,53	—	—	0,42						5,23	5,30	5,30
38	0,98	0,29	—	—	0,30	1,11	6,06				0,88	8,30	8,28
29	2,06	0,42	0,016	0,016	0,31			0,26			0,72	11,12	11,11
7	2,09	0,44	0,030	0,008	0,37			0,30			0,93	12,0	11,98
N 5												12,7	12,76
K 12	—	0,29	—	—	0,27	1,27	1,96					14,2	14,21
4	0,21	2,03	0,020	0,008	0,69	2,10		11,6		*Ti* 0,05		18,6	18,55
25	0,11	0,68	0,011	0,010	0,64			12,3	1,09	0,56	2,54	18,9	18,88

Stähle mit der Bezeichnung N sind Normalstähle. — bedeutet, daß das Element nicht bestimmt wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, desgleichen Herrn cand. chem. J. Spille für seine Hilfe bei den Messungen.

Literatur.

[1] H. PINSL: Die Gießerei **28**, 429 (1941). — Arch. Eisenhüttenw. **10**, 139 (1936); vgl. hierzu auch: P. KLINGER, W. KOCH u. G. BLASCHCZYK: Techn. Mitt. Krupp, Forschgsber. **3**, 266 (1940); W. KOCH: Techn. Mitt. Krupp, Forschgsber. **1**, 41 (1938); vgl. diese Z. **123**, 217 (1942). [2] K. DIETRICH : Z. f. Metallwirtsch. **18**, 811 (1939); vgl. diese Z. **125**, 112 (1943); vgl. auch Arbeitsvorsch. z. photom. Metallanalyse in Stahl, Eisen etc. mit dem Leifo-Photometer (1950). Leitz-Werke, **Wetzlar.**

Prof. Dr. E. ASMUS, Marburg/Lahn, Andréstraße 19.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein.

Bestimmung von Schwefelspuren in organischen Stoffen.

Von

FRIEDRICH GRASSNER.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. Januar 1952.)

Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen sind in der neueren Literatur einige Methoden angegeben worden, die nicht nur zur Bestimmung des als Molekülbestandteil vorhandenen Schwefels, sondern auch für die Ermittlung kleiner Mengen an Schwefelverbindungen benutzt werden können. Nach W. ZIMMERMANN[1] wird Schwefel in Anlehnung an die zuerst von K. BÜRGER angegebene Methode in der Weise bestimmt, daß man die Substanz mit Kaliummetall schmelzt, das Reaktionsgemisch mit Säure zersetzt und den entstandenen Schwefelwasserstoff über Cadmiumsulfid jodometrisch ermittelt. Nach seinen Angaben kann man so noch Schwefelmengen bis herab zu etwa 0,05% bestimmen. In der von B. WURZSCHMITT[2] konstruierten Universalbombe wird man durch Aufschluß mit Natriumperoxyd bei etwa 0,5 g Substanzeinwaage noch Schwefelmengen in der Größenordnung von etwa 0,1% mikrogravimetrisch über Bariumsulfat bestimmen können. Eine ausgesprochene Spurenmethode beschreibt neuerdings H. ROTH[3]. Er ermittelt Schwefelspuren, vor allem in physiologischem Material und zur Analyse von Bodenauszügen und Wässern, indem er die Probe in einer mit Sauerstoff gefüllten Glasflasche verbrennt und das entstandene Sulfat mittels Jodwasserstoff-Ameisensäure zu Schwefelwasserstoff reduziert. Nach Umsetzen mit Zinkacetat wird aus dem entstandenen Zinksulfid wieder Schwefelwasserstoff frei gemacht und dieser über Methylenblau photometrisch ermittelt. Auf diese Weise bestimmte er den Schwefelgehalt z. B. von Weizenschrot zu 0,135%, den von Blut zu 0,072%, von Sickerwasser zu 0,009% usw. An Spezialmethoden seien die sogenannten

Lampenmethoden genannt; sie werden insbesondere für die Spurenbestimmung von Schwefel in Benzin, Benzol, Petroleumprodukten u. dergl. benützt. Die alte ENGLER-HEUSLER[4]-Lampe mit Docht, die nur beschränkt anwendungsfähig ist, wurde durch dochtlose Lampen ersetzt (*A.S.T.M.-Methode*)[5]; in ähnlicher Weise arbeitet die von HURDELBRINK[6] angegebene Apparatur.

Universell für die Spurensuche von Schwefel anwendbar ist keine der erwähnten Methoden; der BÜRGER-ZIMMERMANNschen und der Peroxyd-Methode sind durch maximale Einwaage an Probematerial Grenzen nach unten gesetzt, und die Lampenmethoden versagen größtenteils, wenn es sich um die Verbrennung schwerflüchtiger Proben (z. B. von Teeren, Ölen u. dgl.) handelt. Die im folgenden beschriebene Methode, welche die Spurensuche von Schwefel in den verschiedenartigsten organischen Stoffen jeglicher Konsistenz und Flüchtigkeit gestattet, beruht auf folgendem Prinzip: In einer geeigneten Apparatur wird die zu untersuchende Substanz im Wasserstoffstrom vergast und das Substanzdampf-Wasserstoffgemisch im Sauerstoffstrom an Platin verbrannt. In der Absorptionslösung bestimmt man die Schwefelsäure nicht titrimetrisch (da technische Produkte öfters Stickstoff enthalten können und sich bei deren Verbrennung dann Salpetersäure bilden kann), sondern spezifisch über Bariumsulfat durch Trübungsmessung. Da diese Messung hochempfindlich ist, genügen verhältnismäßig kleine Einwaagen der zu untersuchenden Stoffe. Zur Messung hat sich ein von der Firma HELLIGE, Freiburg i. Br. herausgebrachtes, einfach konstruiertes und besonders für Betriebszwecke geeignetes Turbidimeter bewährt.

Apparatur.

Diese stellt, im Grundgedanken auf eine Kombination der VOIGTschen[7] Lampe und des PREGLschen Perlenrohrs[8] zurückgehend, eine Weiterentwicklung der von mir bereits früher[9] beschriebenen Apparatur dar. Sie ist zweckmäßig aus durchsichtigem Quarz geblasen und besteht (s. Abb. 1, S. 188) aus dem Vergasungs- bzw. Verbrennungsteil A, dem Kontaktteil B und dem Absorptionsteil C. Als Kontakt dient spiralig gewickelte Platinfolie: der wassergekühlte Absorptionsteil enthält linsengroße Quarzstückchen. An ihn schließt sich mittels Normalschliff eine Waschflasche mit einer Fritte G0 an. Für Verbrennungen von etwa 0,1 bis etwa 3 g dient die Apparatur I; im allgemeinen wird man mit ihr auskommen.

Will man größere Mengen (etwa 10—20 g) verbrennen, kann man die Apparatur II benützen, bei welcher der Verbrennungsteil als Waschfläschchen ausgebildet ist. Die Maße der Apparaturen sind in der Abb. 1 angegeben.

Wasserstoff und Sauerstoff werden den üblichen Stahlflaschen über Reduzierventile entnommen und werden, über Druckregler und Strömungsmesser (etwa 8 Liter H_2 und 10 Liter O_2/Std) durch Präzisionsquetschhähne[10] reguliert, in die Apparatur geleitet. Alle Verbindungsschläuche sind durch einstündiges Erhitzen bei 100—110° unter Durchsaugen von Luft künstlich gealtert oder, soweit möglich, durch dünne Bleiröhren ersetzt. Eine Vorreinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erübrigt sich,

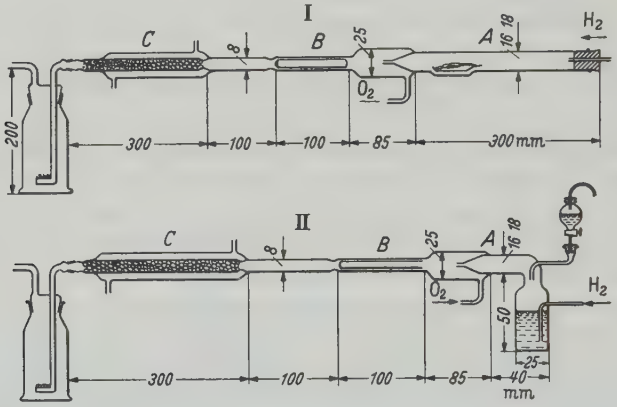


Abb. 1. Apparaturen zur Spurenbestimmung von Schwefel in organischen Stoffen.

da beide Gase als Elektrolyt-Wasserstoff und LINDE-Sauerstoff praktisch schwefelfrei sind; auf alle Fälle wird ein dem Hauptversuch entsprechender Blindversuch ohne Substanzeinwaage angestellt und in Rechnung gesetzt; beim Wechsel der Stahlflaschen wird ein erneuter Blindversuch ausgeführt.

Arbeitsweise.

a) Die Quarzkörner des Kühlerteils C werden durch Aufsaugen einer 3%igen wäßrigen Lösung von schwefelfreiem Wasserstoffperoxyd (Perhydrol) benetzt und die Apparatur an die zu etwa $^1/_3$ mit derselben Lösung gefüllten Frittenwaschflasche angeschlossen. Die Substanz (etwa 0,1—3 g je nach dem zu erwartenden Schwefelgehalt) wird in einem Porzellanschiffchen in den Verbrennungsteil A eingeführt (Benzine u. dgl. wägt man in Glascapillaren mit langem Schaft ein und legt diese in das Schiffchen). Von H_2 her wird Wasserstoff eingeleitet und so die Apparatur luftfrei gemacht; die Sauerstoffzufuhr ist noch abgestellt. Bei leichtflüchtigen Substanzen kann während des Durchleitens von Wasserstoff durch Kühlung des Teils A mittels fester Kohlensäure ein vorzeitiges Verdampfen der Substanz vermieden werden.

Man heizt nun nach Anstellen der Wasserkühlung von C den Platinkontakt B durch einen Bunsenbrenner auf und läßt von O_2 her durch Öffnen des Präzisionsquetschhahns Sauerstoff eintreten; zweckmäßig stellt man vor Eintritt des Sauerstoffs den Brenner unter den bauchigen Teil der Apparatur. Brennt der Wasserstoff, so wird mit der Vergasung der Substanz durch einen zweiten Bunsenbrenner begonnen. Die Vergasung bzw. Verbrennung der Substanz kann ziemlich rasch erfolgen,

sie wird durch Verschieben des Brenners reguliert; jedenfalls muß, um Rußbildung zu verhindern, immer Sauerstoff im Überschuß vorhanden sein. Die Anwendung der Apparatur II, die insbesondere für die Spurenbestimmung von Schwefel in Methanol u. a. konstruiert wurde, erfolgt sinngemäß.

b) Nach dem Ausspülen der Apparatur mit Wasser von H_2 her, wird die Flüssigkeit im Becherglas auf der Heizplatte auf etwa 20 ml eingeengt und dann durch ein gehärtetes Filter in einen 50 ml-Meßkolben filtriert. Man wäscht mit soviel Wasser nach, daß sich etwa 40 ml Flüssigkeit im Kölbchen befinden.

c) Für die Herstellung der Bariumsulfattrübung wird ein besonders präpariertes Bariumchlorid verwendet; wichtig ist die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes und Zugabe kleiner Mengen von Natriumchlorid. Auf diese Weise erhält man Bariumsulfat von bestimmter Korngröße; diese ist für die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von ausschlaggebender Bedeutung. Zu der im Meßkölbchen befindlichen Flüssigkeit gibt man 5 ml Zusatzreagens (120 g NaCl p. a., 10 ml reine Salzsäure [D = 1,19], Wasser auf 500 ml) und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. (Zusatzreagenz und Wasser müssen optisch leer sein und werden deshalb durch gehärtete Filter filtriert). Nach dem Mischen gießt man den Inhalt des Meßkölbchens in ein trockenes 100 ml-Erlenmeyer-Kölbchen mit Glasstopfen und gibt ein gestrichen volles Glaslöffelchen Bariumchlorid* bestimmter Korngröße hinzu. Man schüttelt nun 1 min (Stoppuhr) kräftig, läßt 10—15 sec stehen (zur Entfernung von Luftbläschen) und führt dann die Trübungsmessung in dem eingangs erwähnten Turbidimeter durch. Das Arbeitsprinzip (s. Abb. 2) ist folgendes:

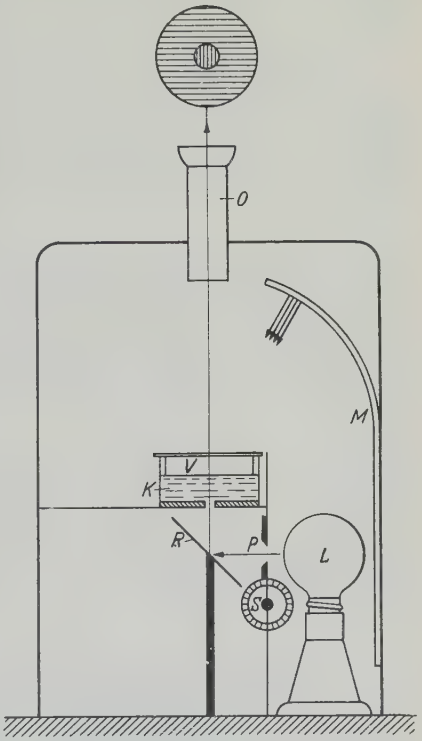


Abb. 2. Trübungsmesser. O = Okular, M = Milchglasreflektor, V = Verdrängungszapfen, K = Küvette, R = Reflektor, L = Opak-Lampe, P = Photometerspalt, S = Skalentrommel.

Diffuses Licht der Opak-Lampe (40 W) L fällt über den Milchglasreflektor M auf die Küvette K, die mit der zu untersuchenden, getrübten Flüssigkeit beschickt ist; durch Aufsetzen eines sogenannten Verdrängungszapfens V kann die Schichtdicke

* Zur Herstellung dieses löst man nach der Vorschrift der Firma *Hellige* 20 g $BaCl_2$ p. a. mit dest. Wasser zu 100 ml, filtriert, falls die Lösung nicht klar sein sollte, und versetzt danach in der Kälte mit 60 ml reiner Salzsäure (D = 1,19). Dabei fällt das Bariumchlorid als feines Krystallpulver aus, das man sofort auf einer Nutsche scharf absaugt und auf einem Uhrglas an einem warmen Ort scharf trocknet. Nach dem Sieben durch das dem Turbidimeter beigegebene Sieb ist das Bariumchlorid gebrauchsfertig; es wird mittels eines ebenfalls dem Turbidimeter beigegebenen Glaslöffelchen (~ 0,25 ml) zu der zu untersuchenden Lösung gegeben.

der Flüssigkeit auf 20 oder 10 mm eingestellt werden. Die Küvette hat einen versilberten Boden, in dessen Mitte ein kreisrundes Loch in der Verspiegelung ausgespart wird. In der getrübten Flüssigkeit entsteht der Tyndalleffekt; das Tyndall-Licht wird mit dem direkten Licht derselben Lichtquelle, das über den Milchglasreflektor R durch die Küvette geht, photometrisch verglichen. Dazu dient der durch die Skalentrommel S einstellbare Photometerspalt P. Durch das Okular O sieht man inmitten der vom Tyndall-Licht erhellten Bodenfläche der Küvette einen mehr oder weniger hellen, durch das direkte Licht verursachten Kreis. Durch Drehen an der Trommel wird auf gleiche Helligkeit eingestellt.

Die Skalenteile der Trommel sind auf der Ordinate einer *Eichkurve* aufgetragen, während auf der Abszisse die entsprechenden mg Schwefel eingesetzt sind. Die Eichkurve stellt man in der Weise auf, daß man Lösungen aus 0,01 n Schwefelsäure und Wasser in derselben Weise wie beim Hauptversuch mit dem Zusatzreagens und Bariumchlorid versetzt und jeweils die Trübung mißt. Man ermittelt so etwa 10 Fixpunkte von 0,08—1,28 mg S (entspr. 0,500 bis 8 ml 0,01 n Schwefelsäure in 50 ml Wasser).

Aus dem sehr umfangreichen, auf diese Weise untersuchten Probematerial seien einige *Analysenbeispiele* angeführt:

Probe	Einwaage	Skalenteile	mg S	% Schwefel
Braunkohle . .	0,1015 g	45	0,24	0,24 (sog. flüchtiger
Asphalt	0,0774 g	45	0,24	0,31 Schwefel)
Dickteer	0,1800 g	58	0,35	0,19
Zellwolle	0,5500 g	42	0,22	0,040
Benzin I	0,2022 g	30	0,125	0,062
Benzin II . . .	3,5070 g	43	0,22	0,0063
Benzin III . . .	3,5360 g	22	0,07	0,0020
Methanol I . . .	40 ml	17	0,04	1,0 mg/l
Methanol II . .	40 ml	21	0,065	1,6 mg/l

Zusammenfassung.

Es wird über eine Methode zur raschen Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Schwefelverbindungen in organischen Stoffen berichtet; sie beruht auf der Vergasung bzw. Verbrennung der Substanz im Wasserstoff-Sauerstoff-Strom und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure über Bariumsulfat durch Trübungsmessung in einem einfach gebauten, besonders für Betriebszwecke geeigneten Turbidimeter. Die Methode wurde speziell für die Schwefelbestimmung in Benzinen u. dgl. ausgearbeitet, ist aber auch für Schwefelbestimmungen in andersartigem Probematerial von jeglicher Konsistenz universell verwendbar.

Literatur.

[1] Zimmermann, W.: Mikrochem. **31**, 15 (1943); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951). — [2] Wurzschmitt, B.: Mikrochem. **36/37**, 769 (1951); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); **134**, 372 (1951). — [3] Roth, H.: Mikrochem. **36/37**, 379 (1951). — [4] Engler-Heusler: Chem. Ztg. **1896**, 179. — [5] A.S.T.M. Standards on Petroleum Products and

Lubricants **1935**, 268; **1948**, 43. — [6] Hurdelbrink: D.R.G.M.; L. Hormuth-Heidelberg. — [7] Voigt, J.: Z. angew. Chem. **35**, 654 (1922); vgl. diese Z. **68**, 254 (1926). — [8] Pregl-Roth: Quant. org. Mikroanalyse, S. 118 (1947). — [9] Lucas, R., u. F. Grassner: Mikrochem. **6**, 116 (1928). — Berl-Lunge: Chem. techn. Unters. Method., 8. Aufl, Bd. II/1, S. 131 (1932). — [10] Pregl: Quant. organ. Mikroanalyse S. 25 (1935).

Dr. Ing. Friedrich Grassner, Ludwigshafen/Rhein,
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

Ein Beitrag zur Extraktionsanalyse.

Von
Hans Schneider.

(Eingegangen am 28. Januar 1952.)

Die Extraktionsanalyse nach Soxhlet wird vielfach als halbquantitative Methode bezeichnet, da sie mit einigen grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten behaftet ist. Diese liegen darin, daß die angewandten Lösungsmittel nicht streng auswählend sind. Infolgedessen können vorhandene Beistoffe und zugesetzte Hilfsstoffe das Ergebnis der Analyse beeinflussen.

Zweck dieser Arbeit war es, die Löslichkeit verschiedener Stoffe in den üblichen Lösungsmitteln unter den Bedingungen der Extraktion nach Soxhlet festzustellen. Hierzu wurde die Soxhlet-Hülse mit den zu untersuchenden Stoffen gefüllt und mehrere Stunden extrahiert. Aufgeschrieben wurde der Durchschnitt der gelösten Substanzmenge je Stunde. Dieser Betrag wäre gegebenenfalls bei der Auswaage zu berücksichtigen.

Es ergab sich, daß sämtliche untersuchten anorganischen Salze einschließlich NH_4Cl völlig unlöslich sind in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Weitere Ergebnisse der Löslichkeitsversuche mit anorganischen Salzen enthält Tab. 1 (S. 192).

Man sieht, daß Kaliumsulfat in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Essigester völlig unlöslich ist. — Natriumsulfat ist in Methylalkohol in Spuren löslich (etwa 5 mg je Stunde).

In Aceton sind deutlich bis leicht löslich: KBr, NaBr, KJ, NaJ, KNO_3, $KClO_3$ und besonders $KClO_4$. — In Essigsäureäthylester sind löslich KJ und besonders NaJ, sowie in geringen Mengen $KClO_4$. Es ist interessant, daß das mit $KClO_4$ isomorphe $KMnO_4$ in Aceton leicht, in Essigester deutlich löslich ist.

Zu beachten ist, daß $NaHCO_3$ und mithin auch Soda, die längere Zeit der Luft ausgesetzt war, etwas besser in Alkoholen löslich ist als reines Na_2CO_3. Ferner ist die beträchtliche Löslichkeit von Kaliumcarbonat

in Alkohol zu beachten. — Auffallend ist die leichte Löslichkeit von NaJ in Essigester. NaJ ist in kaltem Essigester erheblich leichter löslich als in heißem. — Borsäure ist in Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkoholen, Äther, Aceton und Essigester.

Tabelle 1.

	CH_3OH	Alkohol 96%	Alkohol CaO	Aceton	Essigester	Äther
Na_2CO_3	0,3 g	10 mg	4 mg	0	0	0
$NaHCO_3$	0,8 g	15 mg	15 mg	0	0	0
K_2CO_3	4,3 g	50 mg	50 mg	0	0	0
Na_2SO_4	5 mg	0	0	0	0	0
K_2SO_4	0	0	0	0	0	0
NaCl	1,2 g	0,15 g	70 mg	0	0	0
KCl	0,7 g	0,1 g	70 mg	0	0	0
NaBr	l. l.	≈ 7 g		30 mg	0	0
KBr	l.	0,6 g	0,6 g	12 mg	0	0
NaJ	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	2,3 g	0
KJ	l. l.	l. l.	l. l.	3,3 g	10 mg	0
KNO_3	0,35 g	0,2 g	0,05 g	9—12 mg	0	0
$KClO_3$	0,17 g	0,07 g	0,03 g	6—11 mg	0	0
$KClO_4$	0,2 g	0,07 g	0,04 g	0,25 g	6 mg	0
NH_4Cl	zl. l. l.	0,5 g	1,9 g	0	0	0
Borsäure	l. l.	l. l.	l. l.	≈2 g	0,1—0,2 g	0,15 g
Borax.	7—12 g	0,05-0,1 g	30—50 mg	6 mg	0	0

Anmerkung: Alkohol CaO heißt über gebranntem Kalk destillierter Alkohol.

Schwefel ist in allen untersuchten Lösungsmitteln reichlich löslich. Am günstigsten verhalten sich hier Methanol mit nur 0,1—0,2 g je Stunde und leicht siedender Petroläther mit 0,4—0,6 g je Stunde. Etwa den gleichen Wert gibt Äther.

Salicylsäure ist verhältnismäßig schwer löslich nur in Petroläther mit 0,15—0,2 g und in CS_2 mit 0,5—1 g je Stunde.

Von organischen Salzen wurden untersucht: Na-Salicylat, Na-Stearat, Na-Oleat, Na-Linolat, Na-Ricinolat, Kernseife und Seifenflocken.

Diese sind nach gründlicher Entfettung völlig unlöslich in den Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und Äther. — Aceton löste je Stunde aus Na-Linolat 40—50 mg, aus Na-Ricinolat 6—7 mg und dementsprechend aus Kernseife 5 mg. — Zu beachten ist, daß die Seifen nach längerem Stehen an der Luft und am Licht wieder merkliche Mengen an Äther abgeben (Zersetzungsprodukte). — Leicht löslich sind sämtliche Seifen sowie Na-Salicylat in Methyl- und Äthylalkohol.

Über das Verhalten einiger Zuckerarten orientiert Tab. 2. Hierbei fällt die verhältnismäßig bedeutende Löslichkeit des Fruchtzuckers auf.

Tabelle 2.

	CH_3OH	C_2H_5OH	Äther	Aceton	Essigester
Traubenzucker	l. l.	l. l.	1—8 mg	40—45 mg	
Fruchtzucker	l. l.	l. l.	37 mg	0,6 g	
Rohrzucker	7 g	0,25 g	0	10—12 mg	2 mg
Milchzucker	0,1—0,2 g	15—30 mg	0	2—4 mg	3 mg

Eine weitere Fehlerquelle bilden Korkstopfen am SOXHLET-Gerät, da diese etwas Wachs abgeben. Bei frischen Korken kann man mit einer Abgabe von etwa 10 mg je Stunde rechnen. Diese Menge sinkt aber bald auf 1—0 mg. Vorsicht ist bei Handels-Chloroform geboten, da dieses zur Haltbarmachung öfter etwas Alkohol enthält. Diese geringe Beimischung genügt schon, um deutliche Mengen Borsäure oder Seife herauszulösen. Beide sind in reinem Chloroform unlöslich.

Dr. H. SCHNEIDER, Leverkusen 5, Am Telegraf 47.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Hochfrequenz-Titrationen. *Die volumetrische Bestimmung von Beryllium* mit Hilfe des *Hochfrequenztitrimeters*[1] wird nach K. ANDERSON und D. REVINSON[2] wie folgt ausgeführt: Die gewogene Probe wird in 6 n Salzsäure gelöst und am Wasserbad nahe zur Trockene verdampft. Man nimmt mit Wasser auf, verdünnt auf 100 ml und pipettiert einen aliquoten Teil, der nicht mehr als 40 mg Be enthalten soll, in ein 37 mm-Reagensrohr. Nach Zusatz von 5 ml 0,5 n Salzsäure erhitzt man gelinde, um Kohlendioxyd zu entfernen, verschließt, kühlt unter Wasser, öffnet, verdrängt die Luft oberhalb der Lösung durch Stickstoff, stellt in das Titrimeter, verdünnt auf 100 ml mit kohlensäurefreiem Wasser und titriert, während Stickstoff über die Lösung streicht, mit carbonatfreier etwa 0,4 n Natronlauge, indem man diese in Anteilen von ½—1 ml zufließen läßt und die zugehörigen Galvanometerausschläge abliest. Das aus diesen Daten konstruierte Diagramm zeigt Kurven, die aus drei geraden Ästen bestehen. Die benachbarten Äste schneiden sich unter Winkeln, die nicht viel von 90° abweichen. Die den mittleren Ästen entsprechenden Milliliter-Zahlen sind den angewandten Berylliummengen proportional, liefern aber kein einfaches Äquivalenzverhältnis zwischen NaOH und

[1] ANDERSON, K., E. S. BETTIS u. D. REVINSON: Analytic. Chemistry **22**, 743 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1272 (1950).

Be. Demgemäß wird die Berylliummenge einer Eichkurve entnommen. Man eicht mit einer Berylliumchloridlösung, deren Berylliumgehalt gravimetrisch bestimmt wird. Die Methode wird nicht nur durch Metall-Ionen gestört, die durch Lauge gefällt werden. Auch Natriumchlorid im Überschuß verursacht einen Mehrverbrauch an Maßlösung, der nicht genau reproduzierbar ist; außerdem wird die Neigung der Kurvenäste gegeneinander flacher. R. Lang.

Die Hochfrequenztitration von Thorium ist nach W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt[1] besonders vorteilhaft möglich, da sie gegenüber allen volumetrischen und gravimetrischen Verfahren wesentlich einfacher und schneller durchführbar ist.

Thoriumnitratlösungen werden am besten mit Oxalsäure titriert, da Fluorid, Ferrocyanid, Citrat, Tartrat, Citronensäure, Weinsäure und Jodat nicht annähernd so scharfe, stöchiometrisch einwandfreie und gut reproduzierbare Titrationsendpunkte zu ermitteln erlauben. 25 ml 0,025 m Thoriumnitratlösung können mit 0,05 m Na-Oxalatlösung direkt auf 0,02—0,05 ml genau titriert werden. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen[2] liegen die Endpunkte jedoch 1% zu tief. Wird umgekehrt titriert, erhält man theoretische Ergebnisse: Man läßt hierzu Thoriumnitratlösung zu einem Überschuß Standard-Oxalatlösung fließen und titriert ohne Filtrieren der Fällung mit Standard-Thoriumnitratlösung zu Ende. Ein unterschiedlicher Säuregehalt der Lösung macht sich erst bei weniger als 5 ml Probelösung bemerkbar. Bei kleinen Proben wird daher in 0,01 n Salpetersäure titriert, da höhere und niedere Säuregehalte die Schärfe der Titrationsendpunkte schwächen.

Die Analyse von Thoriumerzen wird in erster Linie durch Fe, Bi, Pb, Ag und Hg neben den seltenen Erden gestört, auch F, SO_4 in größeren Gehalten, Acetat, Phosphat und Tartrat verwischen den Endpunkt. Allein Cl, J, NO_3 und ClO_4 stören überhaupt nicht. Eine exakte Analyse kann dennoch erzielt werden, wenn folgendermaßen verfahren wird: Die Probe mit ca. 0,5 mMol Thorium unbekannten Säuregehalts wird mit konz. Ammoniak bis zur Fällung der Hydroxyde versetzt und mit 0,5 ml konz. Salpetersäure wieder angesäuert. Mit 3,5 g Oxalsäuredihydrat wird gefällt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, in Eis schnell abgekühlt und 2 min bei 2700 Umdr./min zentrifugiert. Es wird dekantiert, mit 35 ml 2%iger Oxalsäurelösung, die 0,1% Salpetersäure enthält, gewaschen, zentrifugiert und dekantiert. Die Oxalate werden in 10 ml konz. Salpetersäure gelöst und abermals gefällt. Dann wird die Säure mit einer 9,5 ml konz. Salpetersäure äquivalenten Menge konz. Ammoniak abgestumpft, der Niederschlag wird zentrifugiert, gewaschen, hierauf in 20 ml konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit 20 ml Wasser versetzt und mit 3 g Kaliumjodat erneut gefällt. Man zentrifugiert, dekantiert und wäscht mit 35 ml Jodatlösung, die 8 g Kaliumjodat und 50 ml konz. Salpetersäure je Liter enthält. Auch diese Fällung wird wiederholt. Schließlich werden die Jodate unter starkem Rühren mit 35 ml 1 m Ammoniaklösung in Hydroxyde übergeführt und abzentrifugiert. Löst man die Hydroxyde in 0,05 m Oxalsäurelösung und titriert den Oxalsäureüberschuß mit Standard-Thoriumnitratlösung, so erhält man zuverlässige Werte.

Eine Analyse dauert etwa 4 Std. Beleganalysen zeigen Fehler von höchstens -0.3% bei einer $5 \cdot 10^{-4}$ m Thoriumlösung, die La und Ti in ebenso großer Konzentration enthält. K. Cruse.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 471 (1951); vgl. auch J. W. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chemistry **22**, 734, 1410 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951); **133**, 361 (1951).

[2] F. A. Gooch u. M. Kobayashi, Am. J. Science **195**, 227 (1918); vgl. diese Z. **63**, 56 (1923).

Der Verlauf von Stromspannungskurven in Lösungen [bei konstanter Spannung (Amperometrie) und konstantem Stromfluß (Potentiometrie) bei Zugabe von Reagenzien] wird von C. BERTIN[1] eingehend diskutiert. Der Verlauf solcher Kurven ist bekanntlich durch Redox-Vorgänge bestimmt, so daß eine eingehende Auswertung des jeweiligen Kurvenverlaufs Aussagen über die Reduzierbarkeit und Oxydierbarkeit einer Substanz und über die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs liefert und bei Umsetzung mit den Zusätzen (Fällung, Komplexbildung) auch über die stöchiometrische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und über die Löslichkeitsprodukte der entstehenden Verbindungen.

Da es sich in der Praxis nicht immer um quantitativ ablaufende Reaktionen oder um wahre Gleichgewichte handelt, werden die nach BOLTZMANN abgeleiteten Zusammenhänge

$$i = k[Ox]e^{-\frac{aF}{RT}\varepsilon_c}$$

für i = konst., d. h. $\varepsilon_c \sim \ln[Ox]$ und für ε_c = konst., d. h. $i \sim [Ox]$ nicht immer erfüllt, nicht zuletzt weil Verunreinigungen geringe Restströme verursachen, die sich außerdem mit Zusätzen wie z. B. Säure ändern können, und andererseits Diffusionsvorgänge für Begrenzung des Stromflusses verantwortlich werden können. So sind in der Potentiometrie und Polarographie exakte Analysen nur möglich, wenn starke Rührung und konstantes Volumen einerseits und andererseits hohe Verdünnung verwendet wird — so daß nur sehr geringe Ströme fließen können — wenn die Lösungen gepuffert sind und wenn es sich um schnell ablaufende Reaktionen (Ionenreaktionen) handelt.

Für amperometrische Titrationen läßt sich auch eine untere Grenze angeben, die durch den an der rotierenden Pt-Elektrode auftretenden Reststrom verursacht wird. Die Komplexbildungskonstante sehr stabiler Komplexe kann daher auf diesem Wege nur unzuverlässig bestimmt werden. Auch tritt die katalytische Wirkung des Platins oft nachteilig in Erscheinung. Es werden daher SiC und Fe_2O_3 (neutral) als Elektrodenmaterial vorgeschlagen neben Quecksilber, das bekanntlich unterhalb + 0,1 V geeignet ist.

Die Zusammenhänge werden aus Versuchen gefolgert, die elektrokinetisch und potentiometrisch am Umsatz von Fe^{+++} mit Salicylat-Ion und an der Fällung von $Fe(OH)_3$ auch amperometrisch durchgeführt wurden. Es gelingt der interessante Nachweis, daß einer $Fe(OH)_3$-Fällung die Bildung von $Fe(OH)^{++}$ und $Fe(OH)_2^+$ vorangeht. CRUSE.

Die Fortschritte in elektrochemischen Methoden zur Unterstützung analytischer Aufgaben bespricht N. HOWELL FURMAN[2] in einer umfassenden Übersicht. Mit dem Hinweis auf über 70 Literaturquellen (in der Hauptsache amerikanischer aus der Zeit nach 1945) wird die zunehmende Bedeutung dieser Methoden für den analytischen Chemiker aufgezeigt. Sie ergänzen die rein chemischen Verfahren in wertvoller Weise, namentlich bei der Bestimmung und Trennung kleiner und kleinster Mengen und bei radioaktiven Spuren. Eine Aufzählung der wichtigsten Verfahren kennzeichnet die reiche Auswahl der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten und Anwendungsformen. Angeführt sind u. a. neben der Elektrolyse die coulometrische Analyse, Elektrographie, Polarographie, ferner das Gebiet der Elektrotitrationen, Potentiometrie, Konduktometrie, Amperometrie, sodann die Anwendung der Messung der EMK, der Widerstands- bzw. Leitfähigkeitseigenschaften der Ionen von Flüssigkeiten und Gasen, des Dielektrikums, der magnetischen,

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 1 (1951).
[2] Rec. chem. progr. **11**, 33 (1950).

magneto-elektrostatischen, thermoelektrischen, photoelektrischen Wirkungen, der Radioaktivität und des piezoelektrischen Effekts. Sehr vorteilhaft ist in manchen Fällen, daß die Substanz bei der Messung nicht verändert wird. H. Zellner.

Spektralanalyse. *Die spektrochemische Analyse von radioaktiven Lösungen* die C. Feldman, M. B. Hawkins, M. Murray und D. R. Ward[1] behandeln, erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln zum Schutz des Personals und des photographischen Materials gegen Strahlenwirkung. Hierfür entwickeln die Verfasser eine Kassette, in die im Strahlenlaboratorium die zu untersuchenden Kupfer- oder Graphitelektroden eingesetzt werden, auf deren Stirnflächen die zu analysierenden radioaktiven Lösungen eingetrocknet wurden. Die Kassette kann dann strahlungssicher verschlossen zum Spektrallaboratorium gebracht und dort in ein geeignetes Stativ eingesetzt werden. Ohne den Behälter zu öffnen, werden dort die Elektroden von außen mit den Zuführungsleitungen verbunden, durch Quarzfenster in der optischen Achse des Spektrographen justiert und abgefunkt. Besondere Beachtung findet die anschließende Reinigung des Gefäßes.

Ein vielfältig anwendbares Verfahren der spektrographischen Analyse beruht nach den Versuchen von V. G. Perry, W. M. Weddell und E. R. Wright[2] darin, daß in gleicher Weise, wie dies in Deutschland schon vor Jahren von Rollwagen, dessen Arbeiten aber nicht erwähnt werden, durchgeführt wurde, sämtliche Analysenmaterialien mit hohen Gehalten von Natriumnitrat versetzt werden. Man erhält dann durch die Mitwirkung dieses „spektrochemischen Puffers" sehr gleichmäßige Spektren. Die Verfasser unterscheiden 4 Gruppen von Analysenmaterialien: 1. Natriumsalze, die sämtlich in $NaNO_3$ übergeführt werden. 2. In Salpetersäure lösliche Substanzen, von denen 50 mg gelöst, eingedampft und mit 1 g einer 20%igen Natriumnitratlösung aufgenommen werden. 3. Organisches Material, welches naß verascht und wie unter 2. weiter verarbeitet wird. 4. Unlösliches Material, von dem ein Sodaaufschluß mit anschließender Verarbeitung nach 3. gemacht wird. Den Lösungen wird dann als Vergleichselement Molybdän zugesetzt. Zur Leuchtanregung auf Graphitelektroden dient ein Wechselstrombogen von 2200 Volt und 2,2 Amp. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven. Die Genauigkeit wird zu 5% der vorhandenen Gehalte angegeben.

Bei der quantitativen spektrochemischen Bestimmung von Rubidium in Lepidolith verwenden L. H. Ahrens und L. G. Gorfinkle[3] Kalium als Bezugselement, nachdem durch andere Autoren festgestellt war, daß dessen Konzentration nur geringen Schwankungen unterliegt. Die Proben werden auf Kohleelektroden im Gleichstromdauerbogen angeregt. Als Analysenlinie dient die Rubidiumlinie 4202 ÅE, die auf die Kaliumlinien 4044 ÅE und 4047 ÅE bezogen wird. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven. Der relative Fehler wurde zu 2,7% bestimmt.

Die spektrographische Bestimmung von Gallium in Aluminium schildert F. Farhan[4]. Zunächst wird die Herstellung der Eichelektroden aus den reinen Metallen behandelt, die bei annähernd gleicher Oxydierbarkeit beider Metalle keine besonderen Probleme bietet. Die Elektroden werden mit einem selbstzündenden Abreißbogen als 5 mm starke Rundstäbchen mit ebener Oberfläche untersucht. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise nach der Standardmethode unter Verwendung der Linien Ga 2943,6 und Al 2935. Bei Gehalten von 0,02 und 0,01% Ga

[1] Analytic Chemistry **22**, 1400 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1516 (1950).
[3] Amer. J. Sci. **249**, 451 (1951).
[4] Mikrochemie (Wien) **35**, 565 (1950).

in Al wird die Genauigkeit mit 2% angegeben. Zur Kontrolle der Ergebnisse wird noch eine Lösungsanalyse mit $GaCl_3$ auf Kohleelektroden angeschlossen mit Zinn als Vergleichselement.

Für *die spektrochemische Bestimmung von Eisen, Magnesium und Mangan in Titan* verwendet M. J. Peterson[1] ein Verfahren der Lösungsanalyse. Die Einführung der Proben in die Analysenstrecke erfolgt in schwefelsaurer Lösung durch eine poröse Graphitelektrode, die als negativer Pol der verwendeten gesteuerten Multisource-Entladung geschaltet wurde. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise nach der Aufstellung von Eichkurven an Hand folgender Linienpaare: Fe 2599,40/Ti 2572,65, Mn 2593,73/Ti 2572,65 und Mg 2795,53/Ti 2841,94. Die prozentuale Abweichung untereinander betrug bei 29 Einzelbestimmungen für Fe und Mn 7,6 bzw. 6,7% und für Mg bei 25 Einzelbestimmungen 6,8%.

Ein spektrographisches Verfahren zur Bestimmung mineralischer Elemente in Erdboden und Pflanzen beschreiben E. Roux und Husson[2]. Nach eingehender Schilderung der Grundlagen der spektrochemischen Analyse, des Spektrographen und der elektrischen Anregung besprechen die Verfasser ihr spezielles Analysenverfahren, bei dem 20 mg der feinstpulverisierten Proben in kleinen Zylindern aus Aluminium-Folie im Gleichstrom-Kohlebogen in einer Höhlung der Anode verdampft werden. Vorher werden den Proben abgestufte Mengen des zu bestimmenden Elementes zugesetzt. Zur quantitativen Auswertung der Spektren bestimmen die Verfasser zunächst die Änderung der Linienschwärzung mit wachsendem kontinuierlichem Untergrund. Hierzu werden gleichlang belichtete Spektren einer Quecksilberdampflampe mit dem kontinuierlichen Licht einer Wasserstoff-Hochdruckentladung in abgestuften Belichtungszeiten nachbelichtet. Die Photometerwerte r der Linien werden dann gegen das Verhältnis r/f der Linie gegenüber dem Untergrund aufgetragen. Mit Hilfe dieses Kurvenblatts erfolgt dann die Untergrundkorrektur der Analysenlinien. In einem zweiten Diagramm werden auf der Abszisse die zu den 20 mg Analysenmaterial zugesetzten Mengen des zu bestimmenden Elementes aufgetragen, und auf der Ordinate die hinsichtlich des Untergrundes korrigierten Photometerausschläge, der entsprechenden Linie. Hieraus ergibt sich eine Kurve, die die Ordinate in dem Punkt trifft, der dem Photometerausschlag der Analysenlinie bei der Probe entspricht, der nichts zugesetzt war. Nun wurde neben den 20 mg Substanz umfassenden Proben auch eine Probe ohne Zusatz von 30 mg aufgenommen. Geht man von dem hierzu gehörenden Photometerausschlag von der Ordinate aus in die Kurve ein, so ergibt der entsprechende Abscissenwert den gesuchten Gehalt der Probe in 10 mg Substanzmenge.

J. van Calker.

Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Analyse binärer Legierungen berichten A. Boettcher und E. Hellwig[3] am Beispiel von *Mg-Al-Legierungen*. Das Verfahren ist für solche Fälle gedacht, in denen jede der beiden Komponenten die Absorption der Farbverbindung des anderen Bestandteils beeinflußt. Man bestimmt für beide Metalle die Extinktion der einen Komponente bei verschiedenen Zusätzen des anderen Metalles. Als Farbreagenzien dienen z. B. für Al Eriochromcyanin [1], für Mg Titangelb [2], wobei man im wesentlichen nach den bekannten Vorschriften arbeitet[4]. In keinem der beiden Fälle gilt das Lambert-Beersche Gesetz, ferner wird die Extinktion der Al-Verbindung

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1398 (1950).

[2] Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom. Sér. A. **2**, 154 (1951).

[3] Z. anorg. u. allgem. Chem. **263**, 39 (1950).

[4] C. Zeiss, Jena: Absolutcolorimetrische Metallanalysen mit dem Pulfrich-Photometer, S. 24 u. 76.

durch Mg erhöht, während die Extinktion der Mg-Verbindung durch Al geschwächt wird. Aus den erhaltenen beiden Kurvenscharen entnimmt man für beide Farbreagenzien getrennt diejenigen Zusammensetzungen der beiden Metalle, die bei Anfärbung mit [1] bzw. [2] gleiche Extinktionen ergeben. Sie werden in ein Koordinatensystem übertragen, dessen Ordinate die Menge des Al und dessen Abszisse die Mg-Menge in Mikrogramm angibt. Die zusammengehörigen Punkte ergeben untereinander verbunden die Kurven gleicher Extinktion, die Isochromaten (Abb. 1)[1]. Die ungefähr waagerecht verlaufenden Isochromaten geben die

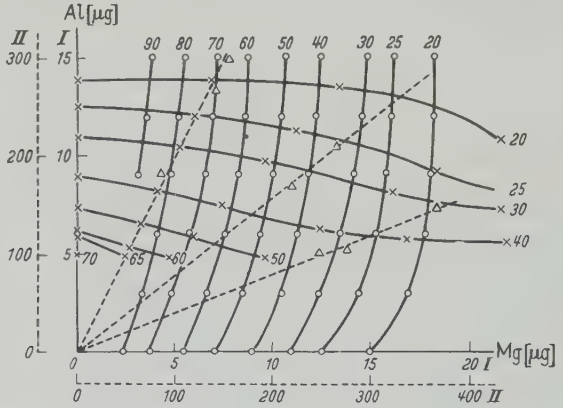


Abb. 1.

mit [1]. die ungefähr senkrecht laufenden die mit [2] erhaltenen Extinktionen wieder. Die Abweichungen von den Loten, die man in den Schnittpunkten der Isochromaten mit den beiden Achsen errichten kann, geben ein Maß für die Beeinflussung der Absorption der Farbverbindungen durch das andere Metall. Auf den Koordinaten sind die für die Erzeugung der jeweiligen Extinktion nötigen Metallmengen aufgetragen. Die mit I bezeichnete Skala gehört zu den Isochromaten der schon mit 5—15 μg Metall erzeugbaren Eriochromcyanin-Färbung, die Skala II zur Titangelb-Färbung, für die 80—300 μg erforderlich sind.

Will man die Zusammensetzung einer unbekannten Gewichtsmenge einer Al-Mg-Legierung analysieren, wird *1 Teil* der gelösten Substanz mit [1] angefärbt, und photometriert. Dann färbt man *20 Teile* (vgl. die Skalenmaßstäbe!) der Lösung mit [2] an und mißt einen zweiten Extinktionswert. Der Schnittpunkt der den beiden Extinktionen zugehörigen Isochromaten gibt unmittelbar die Zusammensetzung der Legierung in Mikrogramm Al und Mg an. — Die Ergebnisse einiger Messungen an 3 verschiedenen Legierungen zeigt ebenfalls Abb. 1. Die erwähnten Schnittpunkte sind jeweils durch 1 Dreieck markiert. Die zu einer Substanz gehörigen Meßpunkte müssen auf einer durch den Koordinatenanfang gehenden Geraden liegen (in der Abbildung gestrichelt), deren Neigung durch die prozentuale Zusammensetzung der Substanz bestimmt wird. Die Abweichung der Meßpunkte von diesen Geraden gewährt einen Maßstab für die Genauigkeit der Messungen. — Die Menge der Lösungen, die für die Analyse benötigt wird, ist so

[1] Der von den Autoren verwendete Begriff Extinktion wurde beibehalten, obwohl statt der Extinktionswerte, zum mindesten teilweise wie bei der Kennzeichnung der Isochromaten in den Abbildungen, die Durchlässigkeitswerte eingesetzt wurden (Anm. d. Referenten).

zu bemessen, daß die Meßpunkte innerhalb der von den Isochromatenscharen bedeckten Fläche liegen. Ist dies, wie in unserem Beispiel für Al-Gehalte unter 30 und über 70% nicht möglich, so kann je nach Bedarf eine bestimmte Menge Al bzw. Mg der Substanzlösung zugefügt werden. — Die zur Analyse erforderliche Mindestmenge betrug im vorliegenden Fall 0,3 mg. Die Abweichung der Ergebnisse von den nach Standardmethoden erzielten Resultaten wird mit weniger als 1% angegeben. H. Mesech.

Ein Verhältnisverfahren der spektrophotometrischen Analyse behandeln J. A. Perry, R. G. Sutherland und N. Hadden[1]. Bei diesem Verfahren wird weniger Wert auf die Bestimmung der Absolutgehalte der Analysenpartner einer Analysensubstanz gelegt, als auf die Festlegung ihrer Konzentrationen relativ zu einander. Hierzu bestimmen die Verfasser zunächst das Absorptionsvermögen der reinen Substanzen bei verschiedenen Wellenlängen, setzen dieses willkürlich für *eine* bestimmte Wellenlänge gleich 1 und beziehen alle anderen optischen Dichten der Substanz bei bestimmten anderen Wellenlängen auf diesen einen Wert. Entsprechende Bestimmungen werden für alle interessierenden Komponenten des Analysenmaterials durchgeführt, wobei die Werte des Absorptionsvermögens für jede Substanz bei einer anderen Wellenlänge gleich 1 gesetzt werden. Man erhält so eine Reihe von Wellenlängen, von denen jede einem bestimmten Analysenpartner zugeordnet ist. Aus dem im Analysenmaterial gemessenen Absorptionsvermögen bei den verschiedenen charakteristischen Wellenlängen ergeben sich dann die relativen Gehalte. Bei Absorptionsüberlagerungen werden die optischen Dichten bei mehreren Wellenlängen gemessen. Das Verfahren wurde für die Analyse von Gemischen *der isomeren Xylole*, von Gemischen *der isomeren Diäthylbenzole und des sek.-Butylbenzols* und von *Benzol-Toluol*gemischen angewendet. Die mittleren relativen Fehler schwanken in den Grenzen 0,67—3,6%, die mittleren absoluten Fehler zwischen 0,38 und 1,05%. J. van Calker.

Auf dem spektrophotometrischen Vergleich des Absorptionsvermögens von Flüssigkeiten beruht ein Analysenverfahren, dessen Grundlagen von J. H. Jones, G. R. Clark und L. S. Harrow[2] beschrieben werden. Stimmt die Absorption zweier Flüssigkeiten überein, so haben sie nach Ansicht der Verfasser gleiche Zusammensetzungen. Durch Kompensation von Absorptionsunterschieden zwischen einer bekannten und einer unbekannten Flüssigkeit soll die Zusammensetzung der letzteren bestimmt werden.

Die Anwendung des Verfahrens wird von den gleichen Verfassern in einer zweiten Mitteilung[3] beschrieben und die Analyse einiger Mischungen behandelt.

J. van Calker.

Ein Strömungs-Photometer beschreiben R. C. Hawes, R. R. Davis, H. H. Cary und A. O. Beckman[4]. Das von einer 6 Volt-Punktlichtwolframlampe ausgesandte Licht trifft eine der beiden Photozellen nach Passieren einer starren Blende, einer Sammellinse, eines geeigneten Farbfilters und der Proberöhre eine gleiche zweite Photozelle nach Durchgang durch ein Filter und eine variable Blende. Der entstehende Strom wird über Elektronenröhren verstärkt und auf einer in 0—100% graduierten Skala abgelesen. Ein Zusatzgerät für automatische Registrierung ist vorgesehen. Die Anwendung des Instrumentes, das sich für die Prüfung von Flüssigkeiten und Gasen eignen soll, auf die Überwachung chlorhaltiger Gase wird beschrieben. A. Eichler.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1122 (1950).
[2] J. Assoc. off. agricult. Chemists **34**, 135 (1951).
[3] J. Assoc. off. agricult. Chemists **34**, 149 (1951).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 503 (1951).

Ein verbessertes photoelektrisches Nullpunkts-Absorptiometer beschreibt J. W. Nicholas[1]. Das Instrument dient zu spektrometrischen und Absorptionsmessungen; es verwendet eine elektrische Kompensationsschaltung, wobei 2 Photozellen so geschaltet sind, daß bei gleicher Bestrahlung ein Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Die beiden Photozellen sind zu beiden Seiten einer Hg-Lampe angebracht; das zylindrische Lampengehäuse enthält diametral 2 gleichzeitig regulierbare Öffnungen. Der eine der beiden Strahlen läuft durch einen veränderlichen mikrometrisch meßbaren Spalt für die Nullpunktseinstellung, sodann durch Linsen auf die eine Photozelle, während der andere eine drehbare Meßtrommel von 23,5 cm Durchmesser durchsetzt. Die Trommel besitzt eine durch die Drehung sich von 1,25—20 mm Höhe vergrößernde Öffnung; dies wird dadurch erreicht, daß sich innerhalb der Trommel eine exzentrische Scheibe mitdreht. Nach der Meßtrommel läuft der Strahl durch die auf Schlitten ein- und ausfahrbare Zelle mit der zu messenden Flüssigkeit und fällt durch eine Linse auf die zweite Photozelle. Das Instrument ist so einfach, daß es in jeder mechanischen Werkstätte hergestellt werden kann. Besondere Sorgfalt ist auf Filter zu legen, die sowohl dicht vor den Photozellen wie auch zu beiden Seiten der Küvette und am Mikrometerspalt eingesetzt werden können. R. Poetzelberger.

Ein neues photoelektrisches Keilcolorimeter beschreiben Fr. Franzen und H. Göden[2]. Eine Diskussion aller Fehlermöglichkeiten subjektiver bzw. objektiver colorimetrischer und photometrischer Meßverfahren führt zu dem Ergebnis, daß bei Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes eine Kombination von colorimetrischem Meßprinzip und objektiver Meßweise das zuverlässigste Meßverfahren darstellt. Das konstruierte Gerät ist daher ein Keilcolorimeter, bei dem Messung und Kompensation über zwei Selenzellen objektiv abgelesen werden und bei dem geradlinige Eichkurven erhalten werden. Die Präzision, mit der ein solches Zweizellengerät arbeitet, hängt auch bei gleichmäßiger Ausleuchtung beider Zellen entscheidend davon ab, wie weit die Kennlinien beider Photozellen miteinander übereinstimmen und einer gleichmäßigen Alterung unterliegen. Unter Berücksichtigung dieser Feststellungen werden Aufbau, Meßweise und Auswahl der Selenzellen eingehend erörtert. K. Cruse.

Ein photoelektrisches Mikronephelometer, durch das die Nachteile von Trübungsmessungen vermindert werden sollen, beschreibt A. C. Mason[3]. Die normale Trübungsmessung besteht darin, daß man die trübe Suspension in ein Glasgefäß gibt, von der Seite beleuchtet und die Lichtmenge mißt, die unter 90° gestreut wird. Die Eichkurven solcher Geräte sind nicht linear, da mit wachsender Zahl der suspendierten Teilchen nicht mehr alles gestreute Licht in die Photozelle gelangt, sondern ein Teil in der Flüssigkeit selbst absorbiert wird. Das gleiche tritt bei Trübungsmessern auf, die mit durchfallendem Licht arbeiten. Der hier beschriebene Apparat reduziert diesen Effekt auf ein Minimum und erhöht die Genauigkeit, da mit sehr kleinen Flüssigkeitsvolumina gearbeitet werden kann.

Der Apparat ist leicht herzustellen. Eine außen versilberte Kochflasche mit zylindrischem Bauch wird mit Schellack überzogen, wobei vorn ein Fenster freigehalten wird, wo der Silberüberzug nach Antrocknen entfernt werden kann. Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, sodann eine den Abmessungen nach passende Proberöhre mit Schellack eingekittet. Das Ganze wird mittels geeigneter Schrauben auf die kreisrunde, unter dem Flaschenboden befindliche Photozelle aufmontiert. In die Proberöhre kommt die zu messende Flüssigkeit. Durch das Fenster in der

[1] Metallurgia, Manchr. **43**, 95 (1951).
[2] Z. exper. Med. **117**, 430 (1951).
[3] Analyst (Lond.) **76**, 172 (1951).

Versilberung fällt das auf die Proberöhre fokussierte Licht einer 36 Watt-Lampe. Der unter 90° gestreute Anteil des Lichtes fällt durch den Flaschenboden nach unten in die Photozelle und wird gemessen. Da die Flasche mit Wasser gefüllt ist, kann sie sich von innen nicht beschlagen. Die Eichkurven für geringe und starke Trübungen weisen nur noch schwache Krümmungen auf. Es wurden Eichkurven mit einer Suspension von getöteten Bakterien gemacht, um die Schwierigkeiten zu vermeiden, die bei chemischen Niederschlägen auftreten. R. Lang.

Papierchromatographie. *Über den Nachweis reduzierender Zucker mit Triphenyltetrazoliumchlorid* sowie über die quantitative Auswertung der dabei erhaltenen Tüpfel berichtet K. Wallenfels[1]. Die Arbeit enthält als Beleg das Bild eines eindimensionalen Chromatogrammes von 10 verschiedenen Zuckern (je 50 μg Lactose, Maltose, Ribose, Galactose, Arabinose, Glucose, Fructose, Xylose, Sorbose und Tagatose), die durch das Reagens (TTC) in Form roter, gut voneinander getrennter Tüpfel (Triphenylformazan) sichtbar gemacht werden konnten. — *Arbeitsweise*: Nach Beendigung des üblichen Waschens (Entwickelns) ist das Papier (Whatman Nr. 1) gut zu trocknen, dann mit einem frisch bereiteten Gemisch (1:1) aus 2%iger wäßriger TTC-Lösung und 1 n Natronlauge zu besprühen und darauf 20 min bei 40° in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre zu halten. Das überschüssige TTC wird vorsichtig mit Wasser ausgewaschen und das Papier bei 25° getrocknet. Bei richtiger Einhaltung der Temperatur erscheinen hiernach scharfe, leuchtend rote Flecke auf weißem Papier; zu hohe Temperatur führt zu allmählicher totaler Rotfärbung. — Eine quantitative Auswertung kann durch Ausschneiden und Eluieren der Tüpfel (Eluans: Pyridin + 10 % HCl konz.) und anschließendes Photometrieren erfolgen, wobei für jede Zuckerart eine besondere Eichkurve (etwa zwischen 10 und 100 μg) erforderlich ist.

E. Pacsu, T. P. Mora und P. W. Kent[2], die sich gleichfalls *mit der papierchromatographischen Trennung und dem Nachweis reduzierender, aber auch nichtreduzierender Kohlenhydrate, einschließlich ihrer Derivate*, beschäftigen, empfehlen als Farbreagens zur Sichtbarmachung der Tüpfel *Kaliumpermanganat*, das in 1%iger wäßriger, mit 2% Na_2CO_3 versetzter Lösung angewendet wird. Chromatogramme, die nach diesem Verfahren behandelt werden sollen, sind nach dem Herausnehmen aus dem Trog entweder bei Raumtemperatur oder *schnell* bei 100° zu trocknen. Beim Besprühen mit dem genannten Reagens sollen die mit Substanz belegten Stellen zunächst (verschieden schnell) als leuchtend gelbe Zonen auf purpurnem Grund erscheinen; die Flecken nehmen jedoch binnen kurzem ihren endgültigen Farbton, grau auf braunem Grund, an. Dieses Farbwechsels wegen wird empfohlen, die Lage jeder Zone sofort nach ihrer ersten Farbentwicklung zu markieren. — Erwähnenswert sind einige Feststellungen der Verfasser über die Trennleistung mit Lösungsmitteln nach S. M. Partridge[3]. Mit einem aus 40% Butanol, 10% Äthanol und 50% Wasser bestehenden Entwickler konnten Zuckeralkohole, Glucoside, reduzierende und nichtreduzierende Zucker getrennt werden. Dagegen blieben Versuche, acetylierte oder partiell methylierte Zucker nach diesem Verfahren zu trennen, wegen des schlechten Reduktionsvermögens dieser Stoffe gegen $KMnO_4$ ohne Erfolg. Auch ein Versuch, durch umgekehrte Lösungsmischung (*wäßrige* Schicht als Eluans) Trisaccharide und höhere Zucker nebeneinander zu bestimmen, zeigte nur mäßigen Erfolg. Es ergab sich jedoch, daß *einzelne* Substanzen, die nach der Partridge-Methode immobil sind, besonders Streptomycin, hierbei schnell wandern und mit $KMnO_4$ nachzuweisen sind. — Für absteigendes Waschen mit

[1] Naturwissenschaften **37**, 491 (1950).
[2] Science **110**, 446 (1949).
[3] Nature (London) **158**, 270 (1946); Biochemic. J. **42**, 238 (1948).

obigem Entwickler (Butanolschicht), WHATMAN-Papier Nr. 1 und etwa 25° werden — unter Sichtbarmachung mit Permangant — folgende R_f-Werte ermittelt: α-Methylglykosid 0,35; α-Glucose-pentaacetat 0,969; Mannit 0,08; Sucrose 0,02; Melibiose 0,009; Lactose 0,013; Melezitose 0,01; Glucosamin 0,052; N-Carbobenzoxy-2-amino-α-methylglycosid 0,816; Methylxylofuranosid 0,449; Salicin 0,526; Turanose 0,042; Kalium-glucose-1-phosphat 0,003; d-Ribose 0,269.

Als ein weiterer, recht universeller Farbentwickler wird von G. MARINI-BETTOLO-MARCONI und S. GUARINO[1] verdünnte Jod-Jodkaliumlösung empfohlen, die mit Zucker, Ascorbinsäure, Oxy- und Ketosäuren weiße Flecken auf braunem Grund liefern, zugleich aber auch mit Phenolen und aromatischen Säuren dunkle Flecke auf braunem Grund ergeben soll.

Die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker (Hexosen, Pentosen, Methylpentosen) nach papierchromatographischer Trennung führen E. L. HIRST und J. K. N. JONES[2] oxydimetrisch *mit Natriumperjodat* durch. Dieses Oxydans bewirkt Verbrennung der genannten Kohlenhydrate zu Ameisensäure, die als solche auch in Mikromengen bequem (meist alkalimetrisch) bestimmt werden kann. Nachteile und Schwierigkeiten, wie sie anderen, seither gebräuchlichen Oxydationsverfahren (z. B. mittels des Kupferreagenses nach M. SOMOGYI[3] oder mit Natriumhypojodit) anhaften, sollen bei der Perjodat-Methode vermieden sein. — *Arbeitsweise*: 0,2—3 mg Zucker (Eluat des Chromatogramms) werden in besonders sorgfältig, mit Chromsäure gereinigten Schliff-Reagensgläsern (die Verfasser verwenden solche von 22 × 3 cm) in 5 ml Wasser mit einem leichten Überschuß an etwa 0,25 mol. Natriummetaperjodatlösung[4] 20 min auf siedendem Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit wird unter fließendem Wasser gekühlt, mit 0,2 ml Äthylenglykol versetzt (zur Zerstörung des überschüssigen Perjodats) und anschließend mit 0,01 n NaOH-Lösung titriert (Methylrot als Indicator). Hexosen ergeben fünf, Pentosen und Methylpentosen vier, Keto-Hexosen drei Moleküle Ameisensäure. — Für ein bekanntes Gemisch aus Ribose, Arabinose, Rhamnose und Galactose werden nach chromatographischer Trennung und Extraktion (mittels eines kleinen SOXLETHS) befriedigende Belegwerte angegeben. — *Bemerkungen*: Zahlreiche Versuche (82 Belegzahlen) haben gezeigt, daß 1 ml der 0,25 molaren $NaJO_4$-Lösung in 6 ml Volumen 0,08—3,9 mg der einzelnen Zucker durchweg in 20 min mit einer Vollständigkeit von mindestens 96% zu oxydieren vermag. Auch Galacturonsäure und Glucosamin-hydrochlorid liefern glatt die erwartete Molekülzahl Ameisensäure. Lediglich Ribose erfordert eine länger, und zwar etwa 40 min fortgeführte Oxydation. Inosit ergibt, in Übereinstimmung mit früheren Autoren, *konstant* nur 75% der erwarteten 6 Mol Säure. Methylierte Zucker liefern wechselnde und somit unbrauchbare Säurewerte.

Mit der Bestimmung von Raffinose in Rohzucker befaßt sich eine Arbeit von N. ALBON und D. GROSS[5]. Gehalte von etwa 0,05—0,4% Raffinose können in absteigender Technik wie folgt ermittelt werden: Auf einem geeigneten Filterblatt wird parallel zum oberen Rand ein Bleistiftstrich als Startlinie gezogen, auf dem, in angemessenem Abstand voneinander durch je zweimaliges Auftupfen von je

[1] Experientia **6**, 309 (1950); durch F. CRAMER, „Papierchromatographie". Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952.

[2] J. Chem. Soc. (London) **1949**, 1659.

[3] J. of Biol. Chem. **160**, 61 (1945); hierzu vgl. auch A. E. FLOOD, E. L. HIRST und J. K. N. JONES, J. Chem. Soc. **1948**, 1679.

[4] Zu hoher Überschuß kann Verluste an Ameisensäure bedingen. — Das Natriummetaperjodat wurde aus Natrium-paraperjodat durch Umkrystallisieren aus HNO_3 hergestellt; es darf keine freie Säure mehr enthalten.

[5] Analyst (Lond.) **75**, 454 (1950).

5 mm³ einerseits die (40%ige) Probelösung und, vergleichshalber, Standardmischungen von Raffinose-Hydrat und *raffinosefreiem* Rohzucker in abgestuften Verhältnissen aufgebracht werden. Als Entwickler wird ein Gemisch aus 5 Vol.-Tln. n-Butanol, 3 Vol.-Tln. Pyridin, 3 Vol.-Tln. Wasser und 1 Vol.-Tl. Benzol empfohlen, das im Scheidetrichter gelinde zu schütteln ist und zur Entmischung (bis zur Transparenz der oberen Schicht) beiseite gestellt wird. Die *obere* Schicht dient als Lösungsmittel, die *untere* zur Sättigung des Gasraumes. Das Chromatogramm wird zweckmäßig 24, mindestens jedoch 16 Std lang gewaschen, 1 Std im Luftstrom bei 90° getrocknet, mit 1%iger alkoholischer, vor Gebrauch mit einem Zehntel des Volumens Phosphorsäure versetzter Lösung von α-Naphthol gleichmäßig (etwa 1 ml/25 cm²) besprüht und zur Ausbildung der Färbung abermals 10 min lang getrocknet. Man vergleicht direkt in *durchscheinendem* Licht oder man photographiert unter Zwischenschaltung eines Gelbfilters. Die bei je 5 Bestimmungen gefundenen maximalen Abweichungen einiger Proben mit Raffinose-Gehalten von 0,1—0,4% werden zu 0,04—0,09% angegeben.

In Stärkehydrolysaten verfährt Ping Shu[1] bei *aufsteigender* Technik nach dem Prinzip von Miettinen und Virtanen[2] wie folgt: In einem Trog von etwa 15×15×12 (Höhe) cm sind vom Deckel herunter 5 Reihen zu je 5 Streifen Whatman-Papier Nr. 1 von 2,5×15 cm hängend eingeklemmt, derart, daß sich ihr oberes Ende zwischen quer angebrachten dicken, saugfähigen Lagen von je 40 Streifen des gleichen Papieres (2,5×15 cm) befindet. Am Boden des mit Entwickler beschickten Gefäßes liegen die chromatographischen Streifen infolge ihrer Länge in leicht gekrümmter Form auf. Eine besondere Haltervorrichtung dient zum gleichzeitigen Einsetzen der 25 Streifen. Die Anordnung ist für Serienbestimmungen gedacht und eignet sich infolge der oberen Saugpolster besonders für Gemische mit Bestandteilen von niedrigem R_f-Wert. Ein weiterer Vorteil ist in einer Beschleunigung des Trennvorganges zu erblicken, die darauf beruht, daß bei Anwendung der Saugpolster die Steiggeschwindigkeit der Lösungsmittelfront nicht, wie sonst, abnimmt, sondern konstant bleibt, wie an einem instruktiven Diagramm veranschaulicht ist. Der Verfasser bedient sich der Methode speziell zur Bestimmung von Glucose, Maltose und reduzierenden Dextrinen, als Waschmittel dient eine Mischung aus 3 Vol.-Tln. Äthylacetat, 1 Vol.-Tl. Essigsäure und 3 Vol. Tln.-Wasser, wobei 9—12, keinesfalls aber länger als 17 Std zu chromatographieren ist (letzteres, um Glucose noch auf dem Streifen zu halten). Glucose und Maltose trennen sich während des Fortschreitens, die Dextrine wandern nicht wesentlich. Die quantitative Bestimmung ist durch Ausschneiden der Banden (mit angemessenem Schutzrand!) und colorimetrische Bestimmung des Eluats möglich. Es werden gute Belegwerte mit durchweg nicht über ± 5% Abweichung angegeben.

R. Klockmann.

Zur *quantitativen Papierchromatographie reduzierender Zucker* empfiehlt J. Montreuil[3] folgendes Verfahren, das auf der Reduktion von Eisen(III)-cyanid zu Eisen(II)-cyanid, Überführen in Berlinerblau, Lösen desselben in Oxalsäure und Photometrieren besteht: Auf ein Blatt Filtrierpapier werden mehrere Tropfen mit Zuckermengen von 5—50 μg mit einem Zwischenraum von 4 cm aufgebracht. Nach der Chromatographie wird das Blatt im Trockenschrank getrocknet. Ein die in Frage kommenden Zucker vergleichsweise enthaltender Streifen wird abgeschnitten und entwickelt, um die Lage der einzelnen Zucker festzulegen. Man schneidet nun danach auf dem Blatt ein den jeweiligen Fleck enthaltendes Quadrat heraus und

[1] Canad. J. Res. Sect. B. **28**, 527 (1950).

[2] Acta chem. scand. (København.) **3**, 459 (1949); vgl. diese **Z. 135**, 56 (1952).

[3] Bull. Soc. chim. biol. Paris **31**, 1639 (1950).

extrahiert im Wärmeschrank bei 40° mit 10 ml dest. Wasser. Oberhalb und unterhalb dieses Ausschnittes wird jeweils ein gleich großes Stück Filtrierpapier herausgeschnitten und zur Kontrolle der gleichen Behandlung unterworfen. Zu 5 ml der erhaltenen Lösung fügt man 1 ml 0,2%ige Kaliumferricyanidlösung und 1 ml einer Lösung, die 1,5 g KCN, 8 g Na_2CO_3 in 500 ml enthält. Die Mischung wird 8 min in ein siedendes Wasserbad gestellt und schnell abgekühlt. Dann gibt man 0,5 ml 2%ige Oxalsäurelösung zu, sowie 2 ml einer Lösung, die 5 g Ferrisulfat und 75 ml Phosphorsäure (60° Bé) in 500 ml enthält und füllt schließlich auf 25 oder 50 ml auf. Nach 30minütigem Stehen im Dunkeln wird die Intensität der erhaltenen Blaufärbung im Elektrophotometer gemessen und an Hand von Eichkurven ausgewertet. Nach den angeführten Beleganalysen arbeitet die Methode mit einer durchschnittlichen Schwankung von ± 3%. L. Acker.

Die papierchromatographische Identifizierung niederer Fettsäuren (C_2—C_{12}) gelingt F. R. Hiscox und N. J. Berridge[1] durch Trennung ihrer Ammonium-, *günstiger noch ihrer Äthylendiaminsalze*, wohingegen die freien Säuren oder ihre Natriumsalze für eine chromatographische Aufspaltung nicht geeignet sind. Als Waschmittel dient Butanol-Wasser (Wasser als stationäre, Butanol als bewegliche Phase). Nachweisreagens ist Bromkresolgrün in 2%iger alkoholischer Lösung, an dessen Stelle, allerdings mit bescheidenerem Erfolg, auch Bromkresolpurpur treten kann. Der Indicator wird angewendet, nachdem das Butanol durch einen *kalten* Luftstrom vertrieben ist[2]; er liefert nach einer gewissen Lagerung des Chromatogramms an der Luft blaue Flecken auf gelbem Grund. Dabei ergeben Substanzmengen von 4×10^{-4} mmol geeignete, aber ziemlich große, 4×10^{-5} mmol bessere und 4×10^{-6} mmol gerade noch erkennbare Flecken. Die mit Bromkresolpurpur erzeugten Töne sind durchweg weniger lebhaft und hierdurch weniger empfindlich.

Für die einzelnen Fettsäuren bzw. ihre Salze werden die folgenden R_f-Werte mitgeteilt:

	NH_4-Salz	Äthylendiamin-S.		NH_4-Salz	Äthylendiamin-S.
Essigsäure	0,11	0,20	Capronsäure . . .	0,67	0,77
Propionsäure . .	0,18	0,31	Caprylsäure . . .	0,81	0,91
Buttersäure . . .	0,28	0,44	Caprinsäure . . .	0,84	—
Valeriansäure . .	—	0,56	Laurinsäure . . .	0,87	—

Im Rahmen einer Folge von Arbeiten über die *Papierchromatographie α-chhlorierter* Säuren berichtet M. Renard[3] über die Bestimmung der *Monochloressigsäure, der α-Chlorpropionsäue* sowie ihrer Mischungen. Der Verfasser verwendet ähnlich wie in einem schon früher geübten Verfahren[4] zum Chromatographieren einen vorher mit dem Indicator — hier Bromkresolgrün — besprühten und wieder getrockneten Filterstreifen. Der Indicator Bromkresolgrün gestattet sehr viel kleinere Mengen jeder einzelnen der Säuren zu erkennen als das anfangs für die gleiche Analysentechnik vorgeschlagene Methylorange[4]; der Indicator versagt

[1] Nature **166**, 522 (1950).

[2] Die Verfasser verweisen auf eine etwa gleichzeitige Mitteilung von F. Brown und L. P. Hall [Nature **166**, 66 (1950)], welche bei prinzipiell ähnlicher Verfahrensweise zur Entfernung des Butanols auf 95° erhitzen. Dabei soll jedoch nach Hiscox und Berridge eine Aufspaltung der NH_4-Salze eintreten, was die Bildung gelber Flecken auf blaßblauem Grund zur Folge hat. Bei der Trocknung nach Hiscox findet keine Aufspaltung statt, wodurch ein Minimum an Verlust flüchtiger Säuren gewährleistet ist.

[3] Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 34 (1950).

[4] Bull. Soc. chim. Belg. **58**, 301 (1949).

jedoch beim Vorliegen von Säure-Mischungen. Dieser Mangel läßt sich durch folgende einfache Variante beheben: nach dem Chromatographieren wird auf dem zuvor mit Bromkresolgrün imprägnierten Papier die äußerste Stelle der schneller fortgewanderten Säuren markiert. Man läßt trocknen und sprüht alsdann mit einer Methylorange-Lösung, wobei zwei deutlich getrennte, rote Flecken entstehen. Die R_f-Werte sind, wie schon früher festgestellt, in hohem Maße von der Menge der Säure, d. h. der Konzentration des aufgesetzten Tropfens, abhängig; die R_f-Messung erlaubt, auch Säuregemische, und zwar in Mengen von 10—30 μg auf 10—15% genau zu bestimmen.

Eine Mikromethode zur Bestimmung der organischen Säuren in gegorenen Bieren beschreiben V. S. Govindarajan und M. Sreenivasaya[1]. Oxalsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure lassen sich, für den hier vorgesehenen Zweck hinreichend genau, in Mengen von 2—15 μg einfach, elegant und schnell bestimmen. Die Verfasser verwenden Filterbogen von 19 × 18 cm, die gerollt und ohne weitere Stütze in einen Cylinder mit Schliffdeckel gestellt werden. Entwickler: gleiche Raumteile dest. Wasser und n-Butanol mit soviel Essigsäure versetzt, daß die wäßrige Schicht 2—3 molar an Essigsäure ist. Die wäßrige Phase wird auf den Boden des Cylinders, die Butanol-Essigsäure-Phase in eine auf dem Boden stehende Petri-Schale gegeben. Die Analysenlösung wird mittels feiner Capillarpipetten in Tüpfeln von nicht mehr als 3—4 mm Durchmesser 1 cm vom unteren Rand aufgebracht, das Filterblatt zum Cylinder gerollt, mehrere Stunden im Trog zur Sättigung *aufgehängt*, dann zentrisch in die Petri-Schale gestellt und etwa 5 Std entwickelt. Nach Trocknung über Nacht an der Luft und weiteren 5—10 min bei 60° wird der Filtercylinder aufgerollt und durch Sprühen oder Tauchen mit 0,04%iger alkoholischer Bromkresolgrün-Lösung behandelt. Gelbe Flecken auf grünlich-blauem Untergrund zeigen die gesuchten Säuren an. Es wird über vorzügliche Ergebnisse berichtet, die das empfindliche Verfahren auch zur Erforschung des Säurestoffwechsels von Pilzen geeignet erscheinen läßt.

G. Ågren und T. Nilsson[2] beschreiben ausführlich die Technik ein- und zweidimensionaler Chromatogramme von *Aminosäuren* und geben Einzelheiten über deren einzelne Vertreter und ihr Verhalten. Als Lösungsmittel werden für die zweidimensionale Technik (1) Phenol, (2) Pyridin-Amylalkohol bzw. Lutidin-Amylalkohol, für eindimensionale Chromatographie gleichfalls die letztgenannte Lutidin-Amylalkoholmischung empfohlen, während als Papiersorte, dem Entstehungsland der Arbeit entsprechend, schwedische Filterfabrikate in den Formaten 24 × 24 bis 48 × 48 cm Verwendung finden. In bezug auf die bekannte Ninhydrinreaktion zum Sichtbarmachen der Aminosäuretüpfel stellten die Verfasser fest, daß mit diesem Nachweis, und zwar bei seiner Anwendung auf Chromatogramme enteiweißten menschlichen Plasmas, außer den eigentlichen Aminosäuren noch 4 weitere Ninhydrin-positive Stoffe in Erscheinung traten, die ihrer Natur nach für 2 verschiedene Peptide (vermutlich Oxyprolin, Lysin, Methionin und Ornithin enthaltend) und für Taurin angesprochen wurden, während einer der Körper sich nicht identifizieren ließ. Auf die Wiedergabe genauer Einzelheiten kann in diesem Zusammenhang verzichtet werden.

Mit dem *Chemismus der Farbbildung und verschiedenen Farbschwankungen bei der Ninhydrin-Reaktion* beschäftigen sich R. O. Atkinson, R. G. Stuart und R. E. Stuckey[3]. Den beim Übergang sauer $\rightleftharpoons$ alkalisch zu beobachtenden Farbwechsel rötlich $\rightleftharpoons$ bläulich führen die Verfasser auf eine Keto-Enol-Tautomerie zurück.

[1] Current Sci. **19**, 269 (1950).
[2] Acta chem. scand. (København.) **3**, 525 (1949).
[3] Analyst. (Lond.) **75**, 447 (1950).

Sie untersuchen weiterhin das Verhalten der einzelnen Farbformen gegen Lösungs- bzw. Elutionsmittel. Anormale braune oder orangefarbene Töne, wie sie bei Glykokoll, Asparaginsäure, Tyrosin, Phenylalanin, Histidin und Tryptophan vorkommen können, scheinen, im Einklang mit älteren Anschauungen von S. RUHEMANN[1], durch Kondensation des bei der Ninhydrin-Reaktion entstehenden Aldehyds mit einer instabilen Base 1,3-Diketohydrindylamin bedingt zu werden.

Ein modifiziertes, speziell für quantitative Zwecke gedachtes Ninhydrin-Reagens wird, gelegentlich physiologischer Gewebsanalysen, von A. J. LANDUA und J. AWAPARA[2] entwickelt. Das Prinzip der hier geübten Arbeitsweise entspricht einem schon früher veröffentlichten Vorschlag des einen der beiden Verfasser[3].

Die nun neuerdings angewendete Variante der Verfasser ist an Vorschläge von S. MOORE und W. H. STEIN[4] angelehnt und dadurch charakterisiert, daß an Stelle der Ninhydrin-Pyridinlösung eine 2%ige Ninhydrinlösung *in „Methylcellosolve"-Wasser* tritt, die durch Citratpuffer auf p_H 5 eingestellt und mit Zinn(II)-chlorid als reduzierendem Agens versetzt ist. Es werden hierdurch besser übereinstimmende Werte und eine höhere Farbintensität erzielt, wobei mit Reagensmengen über 3 ml konstante Befunde erhalten werden. Glykokoll, Alanin, Glutamin- und Asparaginsäure zeigen in Mengen von 4—16 μg/25 ml in ihrer Farbintensität lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle stellt der Blindeffekt des Filtrierpapieres dar, der somit sinngemäß in Rechnung gesetzt werden muß. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird mit rund 1—2% angegeben.

Daß sich, für viele Zwecke hinreichend genau, auch *direkte Photometrierungen der Ninhydrin-Tüpfel von Papierchromatogrammen* durchführen lassen, wird von L. B. ROCKLAND und M. S. DUNN[5] — hier an den Beispielen Alanin und Glykokoll in Seidenfibroin — gezeigt. Die Analysenprobe und, parallel dazu, eine Reihe abgestufter Vergleichslösungen mit 0,625—6,25 mg dl-Alanin bzw. Glykokoll pro ml wurden mittels einer Ultramikrobürette in genau dosierten Tröpfchen von je 2×10^{-4} ml auf gleichgroße Filterstreifen aufgebracht und die 14 cm messenden Streifen in passenden Einzelröhrchen von etwa 20 cm Länge *gleichartig*, und zwar aufsteigend entwickelt (Phenol-Wasser), alsdann 5 min bei 100° getrocknet, mit Ninhydrin (0,25% in Butanol) besprüht und abermals 5 min bei 100° getrocknet. Die hierbei entstandenen Flecken konnten in einem (leider nicht näher beschriebenen) Spezialhalter, der gerade die gefärbten Flächen freigibt, mittels eines photoelektrischen Colorimeters (Lumetron 402 EF) ausgemessen werden. Glykokoll und Alanin in Seidenfibroin wurden, in guter Übereinstimmung mit früheren Literaturwerten, zu 43,9 bzw. 34,9% gefunden. Das Verfahren erscheint besonders wegen seiner schnellen Durchführbarkeit beachtenswert.

L. A. Ae. SLUYTERMAN und H. J. VEENENDAAL[6] ersetzen Ninhydrin durch p_H-Indicatorfarbstoffe, weil diese gegenüber den Aminosäuretüpfeln nicht, wie Ninhydrin, zerstörend wirken. Nach den hier gemachten Vorschlägen werden Papierchromatogramme z. B. mit einer Lösung von Tropäolin 00 [15 mg in 100 ml Alkohol-Äthermischung (1:2 Vol. Tle.)] besprüht. Auch Thymolblau kann verwendet werden. Die weitere Behandlung besteht darin, das besprühte Papier bei Zimmertemperatur zu trocknen und danach HCl-Dämpfen auszusetzen, wozu man sich zweckmäßig eines langsamen, über 3 n Salzsäure streichenden Luftstromes bedient. Bei dieser Art der Sichtbarmachung erscheinen amphotere Substanzen

[1] J. Chem. Soc. **99**, 792, 1306, 1486 (1911).
[2] Science (Lancaster, Pa.) **109**, 385 (1949).
[3] AWAPARA, J.: J. of Biol. Chem. **178**, 113 (1949); vgl. diese Z. **131**, 286 (1950).
[4] J. of Biol. Chem. **176**, 367 (1948).
[5] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4121 (1949).
[6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) **68**, 717 (1949).

wie die Aminosäuren, infolge ihrer Pufferwirkung noch als gelbe Flecken, wenn sich der Untergrund bereits nach Rot umgefärbt hat (die Verhältnisse sind im Original durch p_H-Kurven veranschaulicht). Maximale Empfindlichkeit ist dann erreicht, wenn auch der Untergrund des Chromatogramms *gerade umzuschlagen beginnt*. Bei *längerem* Liegenlassen der Papiere schlägt infolge Verdunstens der Salzsäure die rote Farbe wieder nach Gelb um; selbstredend kann dieser Farbwechsel so oft wie erforderlich rückgängig gemacht werden. Die hier vorgeschlagene Indicationsweise eignet sich, außer für die üblichen Aminosäuren, auch für solche *amphotere* Verbindungen, die mit Ninhydrin nicht reagieren, vor allem a) für tertiäre Aminogruppen (N-Dimethylglykokoll, N-Dimethylalanin, N-Dimethylleucin, N-Dimethyl-p-aminobenzoesäure), b) für einfache Aminobenzoesäuren (ortho, meta und para). Für die unter a) und b) genannten Stoffe wurden im Gang der Untersuchung R_f-Werte ermittelt, von denen z. B. mit n-Butanol und WHATMAN-Papier Nr. 1 bei obiger Reihenfolge der Stoffe die Zahlen 0,08 0,13 0,59 0,46; 0,31 0,15 0,11 angegeben werden. Der *Hauptvorteil* der Methode liegt, wie schon eingangs erwähnt, in ihrer Unschädlichkeit gegenüber den Aminosäureflecken, die somit nach ihrer Sichtbarmachung ausgeschnitten, ausgewaschen[1] und nach beliebigen (wenn nur durch Farbstoffe unbeeinflußten) Normalverfahren weiter untersucht werden können. Auf der anderen Seite bleibt allerdings zuzugeben, daß in der reinen Erkennbarbeit Ninhydrin doch den Vorrang hält; z. B. beträgt die Empfindlichkeit der „Indicatormethode" bei Glykokoll nur ein Fünfzehntel, bei Glycylglykokoll nur ein Viertel derjenigen einer Ninhydrinfärbung. Auch einzelne sonstige Erschwernisse (z. B. bei Anwendung von Collidin Wegtrocknen der letzten — hier störenden — Spuren Lösungsmittel mittels *mehrstündiger Vakuumtrocknung*) können nicht unerwähnt bleiben.

Gleichfalls auf Ninhydrin verzichtet ist bei einem *Mikro-Bestimmungsverfahren für Aminosäuren*, das von A. J. WOIWOD[2] beschrieben wird. Sein Prinzip besteht darin, die Tüpfelflecken bei p_H 9,3 mit einer Suspension von Kupferphosphat zur Reaktion zu bringen (vgl. C. G. POPE und M. F. STEVENS[3]). Der durch die Aminosäuren löslich gewordene Anteil des Kupfers wird anschließend jodometrisch oder mit Na-diäthyldithiocarbamat colorimetrisch bestimmt. Der ursprünglich von POPE und STEVENS benutzte Boraxpuffer wird bei WOIWOD durch Na_2HPO_4 ersetzt, wodurch sich einige wichtige Vorteile, z. B. Linearität der Farbtiefe und größere Stabilität ergeben.

Die meisten Aminosäuren reagieren mit dem Kupferreagens befriedigend und es wird eine augenscheinliche Linearität festgestellt. Genauere Messungen zeigen für einzelne Aminosäuren, und zwar Glykokoll, Valin und Leucin, oberhalb 30 μg Abweichungen von der Linearität, Monoaminosäuren mit Aminogruppen von anderer als α-Stellung zeigen wenig oder keine Reaktion mit Kupfer. Bezüglich näherer Einzelheiten über diese und einige weitere Anomalien sowie über die Durchführung der Bestimmung muß auf das Original verwiesen werden. — Das Kupfer-Phosphat-Reagens kann auch mit Erfolg rein qualitativ zur Ortsbestimmung papierchromatographisch getrennter Aminosäuren herangezogen werden. Nach 3—4stündigem Trocknen bei 80° treten die Tüpfel im UV-Licht als hellblaue Fluorescenzflecken auf dunkel purpurfarbenem Untergrund in Erscheinung. — Das Verfahren von WOIWOD gestattet es übrigens, frühere Beobachtungen über eine Unvollständigkeit der Umsetzung zwischen Ninhydrin und Aminosäuren zu erhärten.

---

[1] CONSDON, R., A. H. GORDON and A. J. P. MARTIN: Biochemic. J. **41**, 590 (1947). — DENT, C. E.: Biochemic. J. **41**, 240 (1947).

[2] Biochemic. J. **45**, 412 (1949).

[3] Biochemic. J. **33**, 1070 (1939).

Endlich ist noch über eine *radiometrische Bestimmungsmethode für α-Aminosäuren* von Th. Wieland, K. Schmeiser, E. Fischer und H. Maier-Leibnitz[1] zu berichten. Wird ein Papierchromatogramm mit Aminosäuretüpfeln „aufsteigend" entweder mit einer Lösung von Kupferacetat in wasserhaltigem Tetrahydrofuran oder von Acetylaceton-Kupfer in mit Formamid gesättigtem Chloroform entwickelt, so tritt bekanntlich quantitativ Bildung von Aminosäure-Kupfer-Komplexen ein. Da die *chemische* Bestimmung des gebundenen Kupfers mit Schwierigkeiten verknüpft ist, bedienen sich die Verfasser radioaktiver Kupferpräparate, und zwar mit dem Isotop Cu^{64}, das durch Bestrahlen dünner Kupferfolien mit schnellen Deuteronen gewonnen werden kann. Diese Folie wurde in Salpetersäure gelöst. Zur Herstellung von *Cu-acetat* wurde die Nitratlösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge gefällt, die Fällung in verdünnter Essigsäure gelöst und eingetrocknet. Den *Acetylaceton-Komplex* stellten die Verfasser durch Versetzen der wäßrigen Nitratlösung mit etwa 5% Acetylaceton nach Na-acetat-Zusatz her, worauf er abgesaugt und auf der Nutsche mit absolutem Äther trocken gewaschen wurde. Von den durch die radioaktiven Kupferreagenzien erzeugten Chromatogrammen („Ionopherogrammen") lassen sich auf Röntgenfilm direkte Radioautographien herstellen, die z. B. in üblicher Weise quantitativ photometrisch ausgewertet werden können. Günstiger ist das Zerschneiden der Chromatogramme in kleine Streifen von zweckmäßiger Breite (etwa 3 mm), die sich einzeln mittels eines Geiger-Müller-Zählers ausmessen lassen. Die beträchtliche Eigenaktivität des Untergrundes muß dabei in Rechnung gesetzt werden. Die Fehlergrenze des Verfahrens für Aminosäuremengen der Größenordnung 10 μg (auch in Gemischen) wird zu 5—10% veranschlagt. R. Klockmann.

Um die lange Zeitdauer der Papier-Chromatographie herabzusetzen sind von R. A. Boissonnas[2] Lösungsmittelsysteme von geringer Viskosität entwickelt worden. In zwei zweidimensionalen aufsteigenden Chromatogrammen ist es gelungen 18 *Aminosäuren* voneinander zu trennen. Tert. Butylalkohol-Methyläthylketon-Wasser = 4 : 4 : 2 in der einen Richtung, tert. Butylalkohol-Methanol-Wasser = 4 : 5 : 1 in der anderen Richtung, erlauben eine gute Trennung der Gruppe *Lencin, Isoleucin, Phenylalanin, Methionin und Valin.* Alle anderen Aminosäuren *(Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Arginin, Asparagin, Cystin, Glycin, Histidin, Lysin, Prolin, Serin und Threonin)* lassen sich durch ein Lösungsmittelsystem: Phenol : Wasser = 7 : 3/n Propanol : Wasser = 7 : 3 trennen. Bei der Entfernung des Lösungsmittels durch Trocknen ist es vorteilhaft, die Temperatur von 60° nicht zu überschreiten, da sonst eine teilweise Zerstörung der Aminosäuren stattfindet. Die letzten Spuren von Phenol lassen sich durch Eintauchen des Papierblattes in Petroläther leicht entfernen. Benutzt wurde für diese Trennungen Whatman Nr. 1. Eine vorherige Waschung des Papieres, wie sie Hanes und Isherwood[3] zur Trennung der Phosphorsäureester durchgeführt haben, um die Schnelligkeit der capillaren Wanderung und die Regelmäßigkeit der Lösungsmittelfront zu fördern, ist bei den verwendeten Lösungsmittelsystemen ohne Bedeutung.

Die Methode der zweidimensionalen aufsteigenden Papier-Chromatographie erlaubt in 13 Std eine Trennung eines 18 Aminosäuren enthaltenden Gemisches.

Zur quantitativen Bestimmung der mit Hilfe der Papier-Chromatographie getrennten *Aminosäuren, Polypeptiden und Zucker*, ist es erforderlich, ihre Lage auf dem Papier ohne vorherige Zerstörung festzustellen. Durch Besprühung der ganzen

[1] Naturwissenschaften **36**, 280 (1949).
[2] Helvet. Chim. Acta **33**, 1966 (1950).
[3] Nature **164**, 1107 (1949).

Papierfläche mit dem betreffenden Reagens setzt sich eine zu große Menge der Substanz um und führt zu erheblichen Fehlerquellen bei der anschließenden quantitativen Bestimmung. Eine sehr einfache und empfindliche Methode, die „punktförmige Sichtbarmachung" der Flecken, hat R. A. Boissonnas[1] ausgearbeitet. Die Entwicklung erfolgte mit Hilfe eines „Igels" (Stempel, an dessen Unterseite sich feine Metallspitzen von 0,5 mm² im Abstand von 7 mm befinden). Die Ninhydrin-Lösung bei den Aminosäuren und das Reagens von S. M. Partridge[2] für Zucker müssen viscos sein, um ein Auslaufen um den Auftragepunkt zu vermeiden. Die Mindestmengen an Substanzen, die auf diese Weise entwickelt werden können, sind die gleichen wie beim Besprühen der ganzen Papierfläche. 99% der Substanzen bleiben erhalten und erlauben eine genaue quantitative Bestimmung.

Ninhydrin-Lösung: 3 g Ninhydrin werden in 50 ml tert. Butylalkohol, 40 ml Glycerin und 10 ml Wasser gelöst. — Reagens von Partridge, etwas abgeändert: 0,93 g Anilin, 1,66 g Phthalsäure werden in 90 ml tert. Butylalkohol und 10 ml Wasser gelöst.

Zur Entwicklung der Punkte genügt eine 10 sek lange Infrarot-Bestrahlung.

Die quantitative colorimetrische *Bestimmung der getrennten Aminosäuren* ist R. A. Boissonnas[3] mit einer Ninhydrin-Hydrindantinlösung, ähnlich der von S. Moore und W. H. Stein[4], gelungen. Der Zusatz von Hydrindantin bewirkt die Bindung des Luftsauerstoffes, der die charakteristische blaue Farbe der Aminosäuren mit Ninhydrin durch Oxydation vermindert. Die Lage der getrennten Aminosäuren auf dem Papier wurde mit Hilfe des von R. A. Boissonnas entwickelten Stempels[5] festgestellt, das Papier anschließend mit einer Lösung von 1% KOH in wasserfreiem Methanol besprüht und 15 min bei 60° getrocknet. Man erreichte auf diese Weise eine vollständige Entfernung der im Papier enthaltenen Ammoniumionen, die einen großen Blindwert geben und dadurch die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode herabsetzen. Die Aminosäure-Flecken wurden herausgeschnitten, in 5 ml der Ninhydrin-Hydrindantin-Lösung 20 min auf dem Wasserbad erhitzt und sofort abgekühlt. Die Reaktion gelang am besten bei p_H 4,7, mit einer Pufferlösung bestehend aus gleichen Teilen Essigsäure und 1 m Natriumacetat-Lösung. Schließlich gab man 5 ml eines Gemisches von n Propanol: Wasser = 1:1 zu und bestimmte den Extinktionskoeffizienten gegen Wasser bei 570 mμ mit einem Spektro-Photometer. — Die Methode erlaubt eine quantitative Bestimmung von 0.02—0,5 mg Aminosäure.

Bereitung der Ninhydrin-Hydrindantinlösung: 5 g reines Ninhydrin und 500 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in einer Mischung von 500 ml Methylcellosolve, 250 ml n Natronlauge und 250 ml 2n Essigsäure gelöst. Die Essigsäure wurde vorher mit Chromsäure behandelt und destilliert. Lieselotte Bauer.

Substituierte Benzidine und verwandte Verbindungen wurden von R. Belcher und A. J. Nutten[6] in bezug auf ihre Anwendbarkeit als Reagenzien in der analytischen Chemie untersucht.

Eine Prüfung der Löslichkeit der Sulfate von Benzidin, substituierten Benzidinen und ähnlichen Verbindungen (im ganzen 24) ergab, daß Benzidinsulfat die geringste Löslichkeit aufweist und daß mit der Vergrößerung des Molekularvolumens durch

[1] Helvet. chim. Acta **33**, 1972 (1950).
[2] Nature **164**, 443 (1948).
[3] Helvet. chim. Acta **33**, 1975 (1950).
[4] J. of Biol. Chem. **176**, 367 (1948).
[5] Helvet. chim. Acta **33**, 1972 (1950).
[6] J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 544, 546, 547, 548, 550.

Einbau anderer Molekulargruppen eine Verringerung der Löslichkeit nicht verknüpft ist; diese Verbindungen sind für die SO_4-Bestimmung dem Benzidin nicht überlegen.

Die auf einer Oxydationswirkung beruhende Blaufärbung des Benzidins ist als Nachweisreaktion für eine Anzahl oxydierend wirkende Stoffe empfohlen. Ähnliche Farbreaktionen zeigen auch substituierte Benzidine, die mitunter sehr empfindlich reagieren, so daß sie als Reagens vorzuziehen sind; das gilt vor allem für das 2,7-Diaminofluoren und das 2,7-Diaminodiphenylenoxyd. Einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der erwähnten Verbindungen ermöglicht die nachfolgende Tabelle, in der die pro 1 ml gelösten μg der einzelnen Stoffe aufgeführt sind, die mit 1 ml einer 0,25%igen Lösung des salzsauren Amins noch eine deutliche Färbung ergeben.

Die Prüfung in saurer Lösung erfolgt in 0,1 n Salzsäure.

Tabelle 1.

	in neutraler Lösung							in saurer Lösung		
	MnO_4^{1-}	$Cr_2O_7^{2-}$	CrO_4^{3-}	VO_3^{2-}	$S_2O_8^{2-}$	IO_4^{1-}	Fe^{3+}	VO_3^{2-}	IO_3^{1-}	BrO_3^{1-}
Benzidin	0,5	5	10	10	10	40	10	10	1	—
3-Methylbenzidin . . .	0,5	3	8	9	10	50	8	7	1	30
3,3′-Diäthylbenzidin .	0,7	4	8	10	10	60	10	10	1	30
2,7-Diaminofluoren . .	0,5	0,6	1	2	1	2	2	3	5	—
N-Methylbenzidin. . .	0,75	7	10	100	3	80	10	10	1	—
4-Aminodiphenylamin	—	10	4	8	20	8	8	—	4	—

3-Methylbenzidin und 3,3′-Diäthylbenzidin erwiesen sich sowohl dem Benzidin als auch den gebräuchlichen Absorptionsindicatoren bei der argentometrischen Titration überlegen. Sie erlauben die Titration von $AgNO_3$-Lösungen abwärts bis zu 0,001 n mit entsprechenden KBr- bzw. KJ-Lösungen. Die Indicatoren sprechen am besten in neutraler Lösung an. Als Indicatorlösung dienen Aufschlämmungen von jeweils 0,5 g des Sulfates der gewünschten Base in 100 ml gesättigter Natriumsulfatlösung. — 10 bis 20 ml Silberlösung werden mit 1 ml 5%iger wäßriger Kupferacetatlösung sowie 10 Tropfen Indicatoraufschlämmung versetzt und mit KBr- bzw. KJ-Lösung titriert. Der Farbumschlag von gelb nach blaugrün im Äquivalenzpunkt ist auch bei 0,001 n Lösungen innerhalb eines Tropfens scharf. Rücktitrationen sind schlecht und nur bei geringem Überschuß möglich. Die angeführten Titrationszahlen sind vorzüglich. — Chlorid kann auf diese Art nicht bestimmt werden.

Den bekannten für die Zinktitration mit Cyanoferrat(II) verwandten Redoxindicatoren ist Naphthidin durch die Schärfe des Umschlages überlegen, wenn es in folgender Weise gebraucht wird. Die in bezug auf freie Schwefelsäure normale Zinklösung wird pro 50 ml mit 1 g $(NH_4)_2SO_4$, 3 Tropfen 1%iger, frisch bereiteter $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 2 Tropfen Indicator-Lösung versetzt. Nach Zugabe eines 10—20%igen Überschusses von eingestellter $K_4Fe(CN)_6$-Lösung wird 2—3 min geschüttelt, bis der Niederschlag weiß ist. Dann wird mit eingestellter Zinksulfatlösung zurücktitriert, bis die Färbung auf Rosarot umschlägt. — Indicatorlösung: 1% Naphthidin in Eisessig.

Die angeführten, bei der Titration mit 0,025 m Lösungen erhaltenen Werte sind vorzüglich.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Goldes durch Titration mit Hydrochinon[1] werden als Indicatoren anstatt o-Dianisidin 3-Methyl- und 3,3′-Diäthyl-

[1] W. B. Pollard: Analyst. **62**, 597 (1937); vgl. diese Z. **120**, 264 (1940).

benzidin empfohlen, die schärfere Umschläge von Grün nach Violett ergeben. Goldmengen zwischen 0,5 und 2 mg sind bei Anwesenheit von Kaliumfluorid sicher zu bestimmen.

Die Hydrochinonlösung enthält im Liter 0,8375 g Hydrochinon und 12 ml konz. Salzsäure. 1 ml entspricht 1 mg Au. — Ausführung der Titration: Die neutrale bzw. schwach saure Goldlösung wird mit 1 g festem Kaliumbifluorid versetzt und auf 50 ml verdünnt, unter Umständen unter Zusatz von Salzsäure, damit eine Säurekonzentration von 0,05 n erreicht wird. Nach Zusatz von 1 Tropfen Indicatorlösung (1%ig in Eisessig) wird aus einer Mikrobürette mit Hydrochinonlösung bis zum Farbumschlag titriert. Die für Mengen von 0,5—2,0 mg Gold gefundenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung auch bei Verwendung von Benzidin bzw. Diaminofluoren als Indicator. Wichtig ist die Einstellung der geeigneten Säurekonzentration. W. Geilmann.

Über die Anwendung von Pyramidon als Reagens in der analytischen Chemie berichtet L. Villanua-Fungairiño[1] an Hand der Literatur. Danach kann Pyramidon zum Nachweis von Cu, Fe, P, Mo, Zn, Cd, Ni, Rb, Bi, Sb, Pd, Os, Zr, Pt und Au Verwendung finden. Weiter können Blausäure, Oxydationsmittel wie Cl_2, Br_2 und Stickoxyde und geringe Spuren von Blut in biologischen Flüssigkeiten mit Pyramidon nachgewiesen werden. Ein Verfahren zur Reindarstellung des Pyramidons wird beschrieben. W. Bues.

Über p-Thiolacetylamino-acetylaminobenzol als Reagens in der qualitativen Analyse berichten F. Buscarons und F. Capitán[2]. In mineralsaurer Lösung fällt das Reagens (ein Amid der Thioglykolsäure) die Ionen folgender Metalle:

Metall	Salz	Farbe des Niederschlages	Empfindlichkeit
Ag	$AgNO_3$	gelb	1 : 100000
Hg I	$Hg_2(NO_3)_2$	braun	1 : 100000
Hg II	$Hg(NO_3)_2$	weiß	1 : 1000000
Cu	$CuSO_4$	violett od. hellgelb	1 : 500000
Au	$AuCl_3$	weiß	1 : 100000
Pt	H_2PtCl_6	orange oder gelb	1 : 100000
Rh	Na_4RhCl_6	gelb-orange	

(Reagens: 1,25%ige Lösung in konz. CH_3COOH.)

In alkalischer Lösung werden Niederschläge mit Ni^{++}, Co^{++}, Bi^{+++}, Tl^{+} und Pb^{++} beobachtet. In alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Tartrat- oder Cyanidionen ist das Reagens spezifisch für Tl(I)-Ionen. Der Nachweis ist jedoch nicht sehr empfindlich. W. Bues.

Vitamin B_1 als Reagens verwendet H. Wachsmuth[3] bei einigen Reaktionen. *Der Nachweis von Blut* kann besonders in Material mit starker Eigenfarbe mit großer Empfindlichkeit durchgeführt werden, indem man die sehr verdünnte Lösung des biologischen Materials mit einigen Tropfen Vitaminlösung versetzt, dann 3%iges H_2O_2 zufügt und schließlich einige Tropfen Alkali. Bei Anwesenheit von Blut zeigt sich sofort eine lebhafte Fluorescenz im UV-Licht. — *Der Nachweis von Zink* läßt sich bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000000 führen, wenn man zu der zu untersuchenden Lösung 2 ml 0,05 n Kaliumferricyanidlsg. zufügt, dann 1 Tropfen 10%iger Vitamin B_1-Lösung und 1 ml 1%iger $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$-Lösung

[1] An. Real. Acad. Farmac. **16**, 209 (1950).
[2] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 453 (1950).
[3] J. Pharamacie Belg. N. S. **5**, 300 (1950).

zugibt. Die Anwesenheit von Zink wird am Auftreten der Fluorescenz des gebildeten Thiochroms erkannt.

Auf die Tatsache, daß Vitamin B_1 von Ammoniumphosphormolybdatlösung zu Thiochrom oxydiert wird, läßt sich ein sehr empfindlicher *Phosphatnachweis* gründen, der noch Phosphat in einer Verdünnung von 1 : 400000000 zu erfassen erlaubt. Zu der zu untersuchenden Lösung fügt man 0,5 ml Molybdatreagens (5 g Ammoniummolybdat in wenig Wasser lösen, 5 ml konz. Schwefelsäure zufügen und mit Wasser auf 100 ml auffüllen), 0,5 ml 0,1%ige Vitamin B_1-Lösung und 0,8 ml 2%ige Natriumcarbonatlösung. Eine ähnliche Reaktion wird von Kieselsäure mit einer Empfindlichkeit von 1 : 50000000 gegeben. L. Acker.

Auf die Wichtigkeit bekannter katalytischer und induzierter Reaktionen für die qualitative und quantitative Bestimmung kleinster Mengen weist Ph. W. West[1] hin. Er belegt die Angaben durch ein sehr vollständiges Literaturverzeichnis (145 Zitate). Letzteres dürfte von besonderer Bedeutung für Interessenten sein. W. Geilmann.

Der bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Permanganat entwickelte Sauerstoff stammt ausschließlich aus dem Wasserstoffperoxyd, wie P. Baertschi[2] nachwies, indem er mit schwerem Sauerstoff ^{18}O etikettiertes Permanganat anwandte und das entwickelte Sauerstoffgas messenspektrometrisch untersuchte. Permanganat liefert keinen Sauerstoff und es findet auch kein Austausch mit dem an das Wasser gebundenen Sauerstoff statt. A. Kurtenacker.

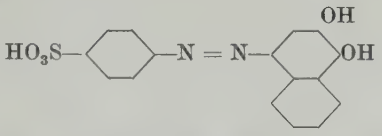
Zur Analyse von binären und tertiären Flüssigkeitsgemischen geben A. E. Karr, W. M. Bowes und E. G. Scheibel[3] ein Verfahren mit einem praktischen Fall am System *Aceton-Chloroform-Methylisobutylketon* an. Die Verfasser stellen zunächst von den einzelnen reinen Flüssigkeiten bei konstanter gleicher Temperatur (25°) je drei derselben physikalischen Eigenschaften, z. B. Dichte, Refraktionszahl und Viscosität, fest und legen dann von binären und tertiären Mischungen der verschiedensten bekannten prozentischen Zusammensetzungen von 0—100 ein für allemal die jeweiligen Werte fest. Vom tertiären System legt man praktischerweise ein Dreiecksdiagramm mit den Eckpunkten 100% Aceton bzw. Chloroform und Methylisobutylketon an und zeichnet die einzelnen verschiedenen Kurvenscharen darauf ein. Es genügt dann von einer unbekannten Mischung nur 2 von den 3 Eigenschaften genau zu bestimmen und man kann dann im Dreiecksdiagramm den Schnittpunkt der beiden Mischeigenschaften aufsuchen und daraus die prozentische Zusammensetzung mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von etwa 0,25 Molprozenten ablesen. Voraussetzung ist, daß die jeweiligen Flüssigkeiten in allen Verhältnissen miteinander vollkommen mischbar sind ohne Schichten zu bilden, wie es im vorliegenden Beispiel der Fall ist. H. Zellner.

Die theoretischen Grundlagen der Farbreaktionen organischer Reagenzien mit anorganischen Ionen behandelt W. I. Kuznecov[4]. Er unterscheidet dabei zwischen verschiedenen Reaktionsmechanismen, wie Bildung einfacher, unlöslicher Salze, Bildung löslicher oder unlöslicher komplexer Salze, Oxydations- oder Reduktionsreaktionen u. a. Unter der großen Zahl der bisher bekannten Farbreaktionen gibt es nur sehr wenige, die für ein bestimmtes Ion spezifisch sind. Die meisten Ionen geben aber Reaktionen nach mehreren verschiedenen Mechanismen. In jedem speziellen Fall müssen daher solche Reaktionen ausgewählt werden, die

[1] Analytic. Chemistry, **23** 176 (1951).
[2] Experientia (Basel) **7**, 215 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **23**, 459 (1951).
[4] Ž. anal. Chim. **6**, 139 (1951) (Russisch).

eine Unterscheidung von den jeweils vorhandenen Begleitstoffen ermöglichen. Auf Grund der dargelegten Gesetzmäßigkeiten hat der Verfasser einige hundert neue Farbreaktionen für verschiedene Elemente aufgefunden.

Die Wechselwirkung zwischen anorganischen Ionen und organischen Reagenzien läßt häufig eine Analogie zu bekannten einfachen anorganischen Reaktionen erkennen. Die Wirkung von Reagenzien mit phenolischen Hydroxylgruppen ist in gleicher Weise p_H-abhängig wie die Bildung basischer Salze und Hydroxyde in den wäßrigen Lösungen der betreffenden anorganischen Salze durch Hydrolyse. So gibt das Reagens



Farbreaktionen mit den Metallen Germanium, Titan, Aluminium und Calcium Die Hydrolyse von Germaniumsalzen tritt schon in stark saurer Lösung ein; entsprechend kann die Farbreaktion schon in konzentrierten Säuren beobachtet werden. Hydrolyse und Farbreaktion von Titansalzen treten erst in schwächer saurer Lösung auf, wogegen Aluminiumsalze erst in fast neutraler Lösung und Calciumsalze nur in alkalischer Lösung reagieren. Ebenso ist die Wirkung organischer Reagenzien, die die Gruppe —SH (oder zur Enolisierung befähigte = S-Gruppen) enthalten mit der Bildung anorganischer Sulfide, und die Wirkung von Reagenzien, die Aminostickstoff enthalten, mit der Bildung von Ammoniakaten in Parallele zu stellen. Die vielfältigen Reaktionen des 8-Oxychinolins, das sowohl eine phenolische Hydroxylgruppe als auch Aminostickstoff enthält, werden unter diesem Gesichtspunkt diskutiert.

In Analogie zu den organischen Chromophoren wird einer Reihe von Metallen eine chromophore Wirkung zugeschrieben, deren Intensität von der Bindung des Metallatoms an Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und von der sonstigen Atomgruppierung im Molekül abhängt. Das bekannteste Beispiel ist das zweiwertige Kupfer, dessen Verbindungen, wenn es an Sauerstoff gebunden ist, meist hellblau oder grün sind. Kupfer(II) an Stickstoff gebunden ruft die von den Komplexen mit Ammoniak, Pyridin und verschiedenen Aminen her bekannte intensive Blaufärbung hervor. Für die Bindung von Kupfer(II) an Schwefel ist eine gelbe bis braune Färbung charakteristisch (Xanthogenat, Dithiocarbamate, Komplexe mit Thionalid und anderen Reagenzien). Elemente mit chromophoren Eigenschaften können mit Reagenzien, die selbst farblos sind, gefärbte Komplexe bilden. Die dem Metall-Ion für sich meist eigentümliche, verhältnismäßig schwache Färbung kann dabei bis zu 1000 mal verstärkt werden. Komplexverbindungen von Elementen ohne chromophore Eigenschaften (z. B. Aluminium) mit den gleichen Reagenzien sind dagegen farblos. In ionisierten Komplexen ist die Färbung in der Regel besonders intensiv, wenn ein bedeutender Teil der elektrischen Ladung nahe an einem chromophoren Atom lokalisiert ist oder gerade auf dieses Atom fällt. Die Anwesenheit von an sich ungefärbten Atomgruppierungen, sogenannten bathochromen Gruppen (—NH_2, —$N(alk)_2$, —OH, —Oalk) im Molekül hat auf den Farbton den gleichen Einfluß, wie wir ihn von organischen Farbstoffen kennen. So bildet z. B. dreiwertiges Eisen in ammoniakalischer Lösung von Sulfosalicylsäure eine gelbe, mit Amino-sulfosalicylsäure dagegen eine tiefere, schwarzbraune Färbung. Chromophore Wirkung wurde bei folgenden Elementen beobachtet: in Bindung mit Sauerstoff bei Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ce^{IV}, W (schwach), Re, Ir, Au, U; in Bindung mit Schwefel bei Fe^{III}, Co, Ni, Cu, Mo, Sn, Os, Au, Bi, U; in Bindung mit Aminostickstoff oder Oximen bei Fe, Co, Ni,

Cu, Ru, Re. Bemerkenswert intensive Färbungen treten mitunter auf, wenn in einer Verbindung zwei Atome eines chromophoren Elements in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorhanden sind. (Analoges Verhalten einfacher anorganischer Verbindungen ist bekannt.) Dadurch kann man in geeigneten Fällen auch erkennen, in welcher Wertigkeitsstufe ein zu bestimmendes Element vorliegt. So hat der Verfasser in einer früheren Arbeit empfohlen, Vanadium(V) als Reagens auf Vanadium(IV) zu verwenden[1].

Die Komplexe aus organischen Reagenzien und anorganischen Ionen stellen oft cyclische (Chelat)-Verbindungen vor. In solchen Verbindungen kann durch sogenannte innermolekulare Dissoziation eine Ladungsverteilung eintreten, die einer Ionisation innerhalb des Moleküls entspricht. Die Färbung solcher Verbindungen unterscheidet sich wesentlich von der Färbung der undissoziierten Verbindungen bzw. von der Färbung des gelösten Reagenses. Direkte Beweise für die innermolekulare Dissoziation cyclischer Salze und eine genauere Darlegung der Theorie hierüber enthalten frühere Arbeiten des Verfassers[2]. Der Grad der inneren Dissoziation und somit auch die Farbstärke sind p_H-abhängig. Wenn ein Element keine chromophore Wirkung besitzt, dann kann die Färbung eines cyclischen Salzes oder Komplexes durch eine Eigenfärbung des organischen Reagenses bedingt sein. Die Färbung der Komplexe dieses Reagenses mit verschiedenen Elementen können aber nur in den Grenzen variieren, die durch die möglichen Ionisierungszustände des Reagenses bedingt sind. Die Farbe einer Lösung von 1,2-Dioxyazobenzol-4′-sulfosäure ändert sich z. B. von Gelb über Orange nach Rot, wenn der p_H-Wert von 1,6 bis 10 ansteigt. Die Farbe des cyclischen Antimon(III)-salzes dieses Reagenses durchläuft bei den gleichen p_H-Bedingungen die gleichen Farbstufen, nur in umgekehrter Reihenfolge, also von Rot über Orange nach Gelb. Wenn ein Reagens durch Bildung eines in alkalischer Lösung beständigen Salzes verhindert ist in den dissoziierten Zustand überzugehen, spricht man von Blockierung. Diese Erscheinung wird häufig bei gefärbten Reagenzien beobachtet, die zwei orthoständige Hydroxylgruppen oder eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer Carboxylgruppe oder einer Azogruppe enthalten. Derartige cyclische Komplexsalze zeigen oft eine unerwartete Beständigkeit innerhalb weiter p_H-Grenzen.

Farbreaktionen, die auf Oxydations-Reduktionsprozessen beruhen, sind von Kulberg[3] eingehend beschrieben worden. Bestimmte Reaktionen der stärksten Oxydationsmittel und ebenso der stärksten Reduktionsmittel sind für diese Substanzen sehr charakteristisch.

Für gewisse Elemente oder komplexe Anionen sind Farbreaktionen durch Phasenänderung kennzeichnend, die beim Übergang einer ihrer Verbindungen aus dem festen Zustand in Lösung, oder umgekehrt, eintreten. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion auf Antimon mit Rhodamin nach Eegriwe. Durch einfache Salzbildung entsteht in der Kälte ein in Suspension blau gefärbter Niederschlag, der beim Erwärmen mit der roten Farbe des Rhodamin-Ions in Lösung geht.

Für eine Reihe einfacher Anionen sind Maskierungsreaktionen bekannt. Als Reagenzien werden gefärbte Komplexverbindungen solcher Elemente verwendet, die mit den nachzuweisenden Anionen noch stärkere, aber ungefärbte oder unlösliche Komplexe bilden. So werden zum Nachweis von Fluorid bekanntlich farbige Eisen-, Zirkon- oder Thoriumkomplexe verwendet. Analog sind für Farbreaktionen auf Chlorid, Bromid und Jodid Silber- oder Quecksilberkomplexe und für Sulfat Barium- oder Bleikomplexe vorgeschlagen worden. W. Antoni.

[1] V. I. Kuznecov: Dokl. akad. nauk. (Ber. Akad. Wiss.) **52**, 39 (1946) (Russisch).

[2] V. I. Kuznecov: Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **20**, 807, 816 (1950) (Russ.).

[3] L. M. Kulberg (Kuhlberg): Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **5**, 184, 1240 (1935); **6**, 1335 (1936); vgl. diese Z. **113**, 354 (1938).

Trioxymethyl-aminomethan $(CH_2OH)_3CNH_2$ wird als *Ursubstanz für die Acidimetrie* von J. H. Fossum, P. C. Markunas und J. A. Riddick[1] empfohlen. Die Base, deren Dissoziationskonstante nach R. G. Bates und G. D. Pinching[2] $1{,}202 \times 10^{-6}$ bei 25° C beträgt, ist aus einem billigen Handelspräparat leicht analysenrein darzustellen. Sie hat das günstige Reaktionsgewicht 121,136, kann bei 100—103° C getrocknet werden, ist nicht hygroskopisch und zieht weder in fester, noch in gelöster Form Kohlendioxyd aus der Luft an. Die Lösungen sind beständig. Der p_H-Wert beim Äquivalenzpunkt beträgt 4,7. Der beste Indicator für die Titration ist p-Sulfo-o-methoxybenzolazodimethyl-1-naphthylamin. Man kann auch Äthylorange oder einen geeigneten Mischindicator verwenden. Zur Titerstellung von 0,1 n Salzsäure löst man etwa 0,5 g Base in 50 ml ausgekochtem Wasser und titriert potentiometrisch oder unter Beigabe von 5 Tropfen einer der folgenden Indicatorlösungen: 1. p-Sulfo-o-methyloxybenzolazodimethyl-1-naphthylamin-Lösung. Man verreibt 100 mg des Indicators mit 2,59 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung und verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 100 ml. 2. Äthylorange-Lösung. Man löst 100 mg des Indicators in 100 ml ausgekochtem Wasser. 3. Mischindicator-Lösung. Man verreibt 100 mg Bromkresolgrün mit 1,45 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 100 ml und mischt eine Lösung von 100 mg Alizarinrot S in 100 ml ausgekochtem Wasser bei. Die Verfasser verglichen die potentiometrische Titerstellung von 0,1 n Salzsäure auf 0,1 n Natronlauge (über Kaliumhydrophthalat gestellt) und auf Natriumcarbonat mit der auf die obige Base. Sie erhielten im Mittel aus je 5 Versuchen:

0,1 n HCl gestellt auf . . .	NaOH	Na_2CO_3	$(CH_2OH_3)CNH_2$
Faktor	0,10072	0,10088	0,10076

Eine ausführliche Vorschrift zur Reindarstellung einer größeren Menge der Base aus 1,2 kg eines Handelspräparates ist in der Originalarbeit nachzulesen. R. Lang.

Über die acidimetrische Titration von Alkalichloriden und Hydrochloriden organischer Basen in Eisessiglösung stellten T. Higuchi und J. Concha[3] Versuche an. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Kaliumbromid sind in Eisessiglösung mit Perchlorsäure bei Ausschluß von Wasser titrierbar. Die Titrierbarkeit beruht darauf, daß sich Alkalichloride, in Eisessig gelöst, ähnlich verhalten wie Salze schwacher Säuren in wäßriger Lösung. Wie diese hydrolytisch gespalten werden, unterliegen jene einer Acetolyse nach

$$Cl^- + CH_3CO_2H_2^+ = HCl + CH_3CO_2H \quad (1)$$

$$2\,CH_3CO_2H = CH_3CO_2H_2^+ + CH_3CO_2^- \quad (2)$$

$$CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H. \quad (3)$$

Chlorwasserstoff ist in Eisessig praktisch undissoziert. Die Rechtslage von Gleichgewicht (1) wird durch die Verflüchtigung von HCl bei Siedetemperatur vollständig. Ähnliches wird bei der Titration von Kaliumbromid durch Verflüchtigung von HBr erreicht, obzwar Bromwasserstoff in Eisessig stärker dissoziert ist als Chlorwasserstoff. — Procainhydrochlorid verbraucht bei der Titration in Eisessiglösung dieselbe Menge Perchlorsäure-Maßflüssigkeit wie die freie Procainbase.

Ausführung: 0,1—0,5 g der Salze übergießt man mit 50 ml Eisessig, erhitzt die Mischung zum Sieden, fügt einige Tropfen Indicator (0,1%ige Lösung von α-Naphtholbenzoin oder Methylviolett in Benzol) zu und titriert mit 0,04—0,2 m Lösung von Perchlorsäure in Eisessig, wobei man in der Nähe des Endpunktes

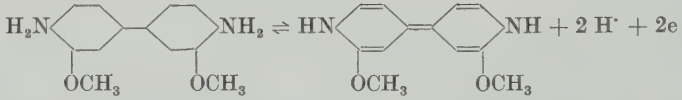
[1] Analytic. Chemistry **23**, 491 (1951).
[2] J. Research Nat. Bur. Standards **43**, 519 (1949).
[3] Science (Lancaster, Pa.) **113**, 210 (1951).

beim Kochen erhält. Natriumchlorid ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig wiederholt zu erhitzen und der gelöste Anteil jedesmal zu titrieren. Bei der Titration von Kaliumbromid muß man fast ständig im Kochen erhalten.

Zur Einstellung von Cer(IV)-sulfatlösung auf Natriumoxalat empfiehlt J. P. Watson[1] den Gebrauch von Mangansulfat als Katalysator an Stelle von Jodmonochlorid[2]. Die zu titrierende saure Oxalatlösung hält man zwischen 45 und 50°, fügt 1 ml 0,01 m Mangansulfatlösung und 1 Tropfen 0,025 n Ferroinlösung zu und titriert mit der Cerlösung.

Die Resultate sind sehr genau und stimmen besser mit den theoretischen Werten überein als die mit JCl als Katalysator ausgeführten Titrationen.

Über die Verwendung von o-Dianisidin als Redoxindicator in der Mikromaßanalyse berichten G. Milazzo und L. Paoloni[3]. o-Dianisidin ist in wäßriger Lösung zu der reversiblen Umsetzung



befähigt. Die reduzierte Form des Indicators ist farblos, die oxydierte blutrot. Das Umschlagspotential liegt in saurer Lösung (p_H 0,5—1,0) bei 0,79 ± 0,02 Volt. Die oxydierte Form hat ein Absorptionsmaximum bei 450 mμ mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 1{,}33 \cdot 10^4$.

Ein Handelspräparat von o-Dianisidin ist wie folgt zu reinigen: Man löst das Präparat in Salzsäure und behandelt die Lösung mit aktiver Kohle. Hierauf filtriert man und fällt die Base mit konzentriertem Ammoniak aus. Nach dem Auswaschen löst man das Produkt in möglichst wenig Alkohol, fällt es nochmals mit etwa 5%iger Ammoniaklösung und trocknet im Vakuum.

Für Titrationszwecke bereitet man eine Lösung von 0,2 g o-Dianisidin und 1 ml konz. Salzsäure in 200 ml Wasser. 0,1 ml dieser Lösung dient als Indicator. Bei Verwendung von Maßlösungen bis zu 0,01 n kann die Indicatorkorrektur vernachlässigt werden. Für 0,005 n Lösungen beträgt die Indicatorkorrektur etwa 1% der verbrauchten Anzahl ml Maßlösung, fällt daher bei Mikrobüretten mit 3 ml Inhalt noch in den Bereich normaler Abweichungen der Resultate untereinander.

Zur Bestimmung von freiem Chlor oder freiem Brom im Wasser titriert man vorgelegte salzsaure Hydrochinonlösung nach Zusatz von 0,1 ml Indicatorlösung mit dem halogenhaltigen Wasser auf Rot und titriert mit der Hydrochinonlösung auf farblos zurück. Die Bestimmung von Gold mit Hydrochinon und die von Iridium mit Hydrochinon oder Ferrocyanid wurde schon früher veröffentlicht[4]. Die Bestimmung von *Ferrocyanid* mit Permanganat gibt bei Mengen < 1 mg richtige Werte, bei Mengen > 1 mg dagegen mit der Menge wachsende negative Fehler. Bei der Bestimmung von *Zinn* mit Permanganat schwankt der Fehler von + 2,3 bis — 3%. R. Lang.

---

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 177 (1951).

[2] Mangansalz wurde schon von L. Szebellédy u. I. Tanay (Pharm. Zentralhalle **79**, 441 [1938]) als Katalysator und auch als Indicator bei der cerimetrischen Bestimmung von Oxalat verwendet (d. Ref.).

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 255 (1951).

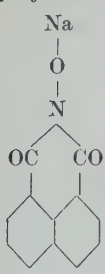
[4] Milazzo, G.: Analytica Chimica Acta **3**, 126 (1949). — Milazzo, G., u. L. Paoloni: Mh. f. Chem. **81**, 155 (1950); vgl. diese Z. **131**, 442 (1950); **132**, 64 (1951).

o-Dianisidin in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen wird von F. Sierra und J. Hernández-Cañavate[1] *als Indicator bei der Titration von Silber mit Rhodanid* empfohlen. Im Äquivalenzpunkt tritt eine tiefblaue Farbe auf. Die Titration kann in Gegenwart großer Mengen von Pb^{++}, Cu^{++}, Cr^{+++}, Co^{++} und Ni^{++} durchgeführt werden. Besonders zu erwähnen ist die Unempfindlichkeit des Indicators gegen freie Salpetersäure, so daß noch in 20%iger HNO_3 die Titration durchgeführt werden kann. — Man versetzt die etwa 0,1 n Silberlösung mit 0,5 ml 1%iger $Cu(NO_3)_2$-Lösung, 1 ml ungefähr n-Salpetersäure und einigen Tropfen Indicatorlösung, verdünnt auf 40 ml und titriert mit 0,1 n SCN^--Lösung bis zur Blaufärbung. Indicatorlösung: 1%ige Lösung von o-Dianisidin in 95%igem Alkohol, mit Essigsäure angesäuert. W. Bues.

Xylencyanol FF, ein Triphenylmethan-Farbstoff, kann als *Redoxindicator* bei der Titration von arseniger Säure, Eisen(II)-salz und Cyanoferrat(II) mit Cer(IV)-sulfatlösung verwendet werden, wie H. M. Tomlinson, O. T. Aepli und H. M. Ebert[2] gefunden haben[3]. Man fügt 1—5 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Lösung des Farbstoffes zu 100 ml der zu titrierenden Lösung, die bis zu 4 molar an Schwefelsäure oder 1,5 molar an Salzsäure sein kann. Im Endpunkt schlägt die Farbe von kirschrot nach hellorange um. Die Indicatorkorrektur beträgt höchstens 0,01 ml 0,05 n Cer(IV)-sulfatlösung, kann daher bei der Titration mit solchen und konzentrierteren Cerlösungen vernachlässigt werden. Das Umschlagspotential wurde an Hand der Titration von Cyanoferrat(II) in 0,25—1 m schwefelsauren Lösungen zu 0,96 bis 1,02 Volt bestimmt.

Die viscometrische Titration kann nach S. J. Green und A. Draycott[4] im Verein mit anderen Methoden über die Zusammensetzung von Lösungsgemischen hochmolekularer Stoffe Aufschluß geben. Bei Ausfällung einer einzelnen Komponente durch ein geeignetes Fällungsmittel sinkt die Viscosität der Lösung. Zu Ende der Fällung vermindert sich die Viscosität sprungartig, was in einem entsprechenden Diagramm zum Ausdruck kommt. Zur Zeit ist die Methode rein empirisch und auch umständlich, da nach jedem Zusatz des Fällungsmittels filtriert werden muß, um die Viscositätsänderung bestimmen zu können. Die Verfasser verwandten die Methode zur *Untersuchung von Teerharz.*

Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen mit Kaliumkupfer(III)-perjodat beschreibt G. Beck[5]. — *Zur Bestimmung von Calcium* wird dieses als



Calciumnaphthalhydroxamat gefällt und der Niederschlag entweder gewogen oder es wird der organische Anteil des Niederschlages colorimetrisch oder oxydimetrisch bestimmt. Die Fällung erfolgt mit Natriumnaphthalhydroxamat (vgl. Formel) in schwach alkalischer bis neutraler Lösung. Nach kurzem Aufkochen wird abzentrifugiert[6] und der Niederschlag mit 20%igem, 50%igem und zuletzt mit reinem Aceton gewaschen. Man trocknet kurz bei 30—40°, beläßt für 5 min im Exsiccator und wägt. Der Niederschlag enthält 8,6% Ca. Das ziegelrote Calciumnaphthalhydroxamat ist noch weniger löslich als Calciumoxalat, wird jedoch schon durch Essigsäure unter Abscheidung von wasserunlöslicher Naphthalhydroxamsäure zersetzt. Zur colorimetrischen Bestimmung

[1] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 557 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 286 (1951).

[3] Xylencyanol FF wurde schon von J. Knop (diese Z. **85**, 253 [1931]) als Redoxindicator für Titrationen mit Permanganat empfohlen (d. Ref.).

[4] Nature (Lond.) **716**, 119 (1951).

[5] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 245 (1951).

[6] Passende Zentrifugiertiegel vgl. G. Beck, Anal. Chim. Acta **4**, 245 (1950); vgl. diese Z. **132**, 397 (1951).

zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, wäscht die freie Säure mehrmals, löst sie in verdünnter Natronlauge, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und vergleicht mit einer bekannten Standardlösung. Zur maßanalytischen Bestimmung wird das Calcium (es werden 2 Versuche mit je 99 μg Ca angeführt) mit Natriumnaphthalhydroxamat gefällt, der Niederschlag gewaschen, in 5%iger Kalilauge suspendiert und in der Wärme mit einer 0,01 n Kaliumkupfer(III)-perjodatlösung titriert, bis die blaue Cu(II)-Lösung einen grünlichen Stich annimmt. 1 Mol Calciumnaphthalhydroxamat verbraucht 6 Mole Kaliumkupfer(III)-perjodat. — *Eiweiß* läßt sich in der Wärme gut und mit großer Empfindlichkeit percuprimetrisch titrieren. 1 mg Eiweiß, in 0,5 ml Kalilauge gelöst, wurde in einem Kölbchen mit 5 ml 10%iger Kalilauge versetzt und in der Siedehitze mit $K_7[Cu(JO_6)_2]$-Lösung auf grünlich titriert. Zwischendurch entsteht eine schwache Violettfärbung infolge der Biuretreaktion. Auf Grund der Titration kann man den verschiedenen Eiweißen eine spezifische Percuprizahl zuschreiben. Diejenigen Eiweiße, die wenig reduzierende Gruppen oder Aminosäuren enthalten, weisen eine kleine Percuprizahl auf, wogegen denen mit viel Cystin oder mit Glykokoll und Alanin oder Zucker eine hohe Percuprizahl zukommt. Auch Serumeiweiß läßt sich bestimmen, wobei das Ergebnis davon abhängt, ob und mit welchem Mittel das Serum enteiweißt wurde. — In weiteren Versuchen wurden *Arsenit, Antimonit, Chromit, Cyanid, Plumbit, Thiosulfat* und die *Sulfide von Arsen, Antimon, Phosphor, Molybdän und Zinn* in alkalischer Lösung in Mengen von der Größenordnung eines Milligramms percuprimetrisch titriert. Sogar die in Lauge unlöslichen Sulfide ZnS und PbS werden rasch zu Sulfat und Zinkat, bzw. Plumbit oxydiert. Arsensulfid wird in 2 Stufen oxydiert. In der ersten erfolgt in der Kälte Umsetzung gemäß

$$As_2S_3 + 2O + 6OH^- = AsS_2O_2^{---} + AsSO_3^{---} + 3H_2O.$$

In der zweiten wird bei Siedehitze $AsS_2O_2^{---}$ zu $AsSO_3^{---}$ oxydiert. R. Lang.

p_H-Messung. *Durch Untersuchung der Eigenschaften der gegossenen Antimonelektrode* bei der kontinuierlichen p_H-Messung stellte A. A. Schtscherbakov[1] fest, daß zur Erzielung genau reproduzierbarer Potentiale folgende Bedingungen erfüllt werden müssen: 1. Höchste Reinheit des Antimonmetalls (nicht mehr als 0,002% Kupfer und Blei). Aus handelsüblichem chemisch reinem Antimonoxyd durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenes Antimon wurde durch zweimaliges Umfällen aus starker Salzsäure gereinigt. Auch durch Elektrolyse einer Antimonfluoridlösung wurde ein Antimon von der geforderten Reinheit gewonnen. 2. Einheitliches Gefüge und gute Polierbarkeit. Die Antimonschmelze wird mehrere Stunden auf 640° C erhitzt und dann in Stahlformen gegossen. 3. Die Lösung muß mit einem Gas von konstantem Sauerstoffpartialdruck gesättigt sein. 4. Eine gleichförmige Bewegung (größer als 0,1 cm/sec), bzw. Erneuerung der Flüssigkeit ist bei Dauermessungen vorteilhaft. Bei rascher Änderung der Bewegung verändert sich aber das Potential der Elektrode. Wenn die genannten Bedingungen erfüllt sind, nimmt das Potential nach allmählicher Änderung im Laufe der ersten Stunde einen für lange Zeit konstanten und auf $\pm$ 0,03 p_H-Einheiten reproduzierbaren Wert an. Durch graphische Darstellung wird veranschaulicht, daß das Potential der gegossenen Antimonelektrode von p_H 3 bis p_H 7 linear ansteigt. In einem engen Gebiet um p_H 7 erfolgt kein weiterer Potentialanstieg. In dem anschließenden Gebiet bis p_H 11 und ebenso unterhalb p_H 3 verläuft die Kurve wieder linear, aber mit merklich geringerem Neigungswinkel. Die Eigenschaften der Antimonelektrode werden

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 157 (1951) [Russisch].

als Folgen von Diffusionserscheinungen in der Oxydschicht an der Metalloberfläche gedeutet. Das besondere Verhalten bei p_H 7 steht in Einklang damit, daß in diesem Gebiet der isoelektrische Punkt von Antimonoxyd liegt, bei dem in der Lösung der Übergang von der sauren zur basischen Dissoziationsform stattfindet.

W. Antoni.

Die p_H-Messung in Suspensionen behandelt R. Loosjes[1]. Die Teilchen einer Suspension haben einen deutlichen Einfluß auf den p_H-Wert derart, daß der p_H-Wert eine Funktion der Konzentration der suspendierten Teilchen darstellt. Die bisherige Deutung dieser Erscheinung ging von der Annahme aus, daß auch die an der Oberfläche adsorbierten H-Ionen (oder OH-Ionen) von der Wasserstoffelektrode mitgemessen würden. Der Verfasser vertritt jedoch die Auffassung, daß die KCl-Brücke die Ursache dieser Abweichungen sei, da sie eine Art elektrischen Kurzschlusses in der Suspension bewirke. Unter dieser Annahme findet der Verfasser einen formelmäßigen Ausdruck für diesen Suspensionseffekt. p_{H_0}, das p_H der Lösung, läßt sich am besten dadurch bestimmen, daß man die Wasserstoffelektrode eintauchen läßt in die Suspension und die KCl-Brücke nur wenig in die suspensionsfreie Lösung einführt, die selbstverständlich sich mit der Suspension in Kontakt befinden muß. Eine andere Methode, um dem p_H-Wert der Suspension näher zu kommen, besteht in der Ermittlung von p_{HKCl}. Man fügt hierbei der Lösung eine bestimmte Menge KCl hinzu und mißt den resultierenden p_H-Wert. Wegen der großen Menge an Elektrolyt soll dabei der Suspensionseffekt ausgeschaltet sein. Der p_H-Wert einer Suspension liegt zwischen p_{H_0} und p_{HKCl}. Für welche p_H-Wert man sich entscheidet, hängt von dem Gebrauch ab, den man davon machen will.

Vorsichtsmaßnahmen bei p_H-Messungen teilt J. Boeke[2] mit. Er veranschlagt die üblicherweise erreichbare Genauigkeit mit $\pm$ 0,1 und sieht die größte Fehlerquelle in dem Messenden selbst. Die Antimon- und Chinhydronelektrode sind ungeeignet zur p_H-Messung in Pasten, nichtwäßrigen Flüssigkeiten, zur Bestimmung höherer p_H-Werte und zum Arbeiten bei höheren Temperaturen. Die Glaselektrode ist diesen beiden überlegen. Jedoch sind bei ihrer Anwendung einige Maßnahmen zu beachten. Die Glaselektrode muß nach Gebrauch in Wasser aufbewahrt werden oder mit Glycerin befeuchtet und anschließend in glycerinhaltige Watte eingelegt werden, damit die die Elektrode umgebende Gelhaut nicht rissig wird Diese Gelhaut wird auch bei Arbeitstemperaturen über 60° beschädigt. Die Funktionstüchtigkeit kann aber durch Anätzen mit 10%iger Ammoniumbifluoridlösung und einige Tage dauerndes Aufbewahren in Wasser wiederhergestellt werden. In der Gelhaut der Oberfläche bildet sich nicht nur ein Gleichgewicht mit den H^+-Ionen der umgebenden Flüssigkeit, sondern auch mit andern Kationen aus, so daß ein Nebenpotential besteht, das mit Pufferlösungen weggeeicht werden kann, aber beim Übergang zu Lösungen anderer Zusammensetzung Anlaß zu Fehlern gibt. Es soll daher die Glaselektrode nur angewendet werden in Flüssigkeiten von ähnlicher Zusammensetzung. Diese Potentialabweichungen, als Salzfehler bekannt, machen sich besonders über p_H 9 sehr deutlich bemerkbar. Da sich die Innenflüssigkeit der Elektrode durch Abgabe von Alkali ändern kann, ist hier die Verwendung von Pufferlösungen anzuraten. Infolge des hohen Widerstandes der Glaselektrode können induzierte statische Aufladungen schlecht abfließen. Eine solche Aufladung kann schon durch Annähern der Hand eintreten, besonders wenn der Messende Gummisohlen trägt. Zur Ausschaltung des Handeffektes ist das Meßgerät zu erden. Die Oberfläche der Glaselektrode ist von Zeit zu Zeit mit Äther-Alkohol oder Benzin zu reinigen, um ein Fettigwerden zu verhindern. Will man eine

[1] Chem. Weekbl. **46**, 902 (1950).
[2] Chem. Weekbl. **46**, 929 (1950).

Genauigkeit von 0,01 erreichen, dann muß die Temperatur während der Messung auf einige Zehntel Grad genau eingehalten werden. Bei p_H-Messungen in schwach gepufferten Lösungen ist es notwendig, die Glaselektrode vorher mit dest. Wasser zu spülen, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, und anschließend mit reinem dest. Wasser nachzuspülen. Das Messen in stark sauren Lösungen hat rasch zu erfolgen. Nach anschließendem sorgfältigem Spülen ist eine neue Eichung mit Pufferlösungen notwendig. L. Acker.

Über den p_H-Wert nicht rein wäßriger Lösungen stellt M. Déribéré[1] Betrachtungen an. Als p_Hp (p_H pondéré) einer nicht rein wäßrigen Lösung ist nach A. Levasseur[2] der p_H-Wert jener rein wäßrigen Lösung zu verstehen, in der das Verhältnis $\frac{[H^+]}{[OH^-]}$ das gleiche wäre, wie in der nicht rein wäßrigen Lösung. p_Hp ist nach der Formel $p_Hp = p_H - \frac{1}{2} \log \frac{[H^2O]}{55,5}$ zu berechnen. Danach nähert sich p_Hp dem p_H-Wert um so mehr, je wasserreicher die Lösung ist. In rein wäßriger Lösung ist $[H_2O]$ gleich 55,5 und somit p_Hp gleich p_H. Der Begriff p_Hp kann für praktische Zwecke von Bedeutung sein, so für p_H-Messungen in Ölen, Fetten oder Wachsen.

Neue p_H-Standards für den Bereich hoher Acidität und hoher Alkalität geben R. G. Bates, G. D. Pinching und E. R. Smith an[3]. Die Standards wurden aus 41 Substanzen, deren p_H-Wert bestimmt wurde, ausgewählt, um die Zuverlässigkeit von p_H-Messungen im Bereich der Enden der p_H-Skala zu erhöhen. Der p_H-Wert der Standards wurde aus der elektromotorischen Kraft von Ketten mit und ohne Flüssigkeitspotential hergeleitet. Bei Vernachlässigung des Diffusionspotentials beträgt der Unterschied im p_H-Wert im allgemeinen 0,01—0,05 Einheiten und ist an den Enden der p_H-Skala am größten. Tab. 1 gibt die p_H-Werte der Puffer-Standards bei 0°, 10°, 25° und 38° C wieder. Die Werte sind wahrscheinlich auf ± 0,01 Einheiten genau.

Tabelle 1.

Lösung	p_H			
	0°	10°	25°	38°
Kaliumtetroxalat 0,01 m	2,14	2,15	2,15	2,16
Kaliumhydrotartrat bei Zimmertemperatur gesättigt	—	—	3,56	3,55
Natriumhydrosuccinat 0,025 m Dinatriumsuccinat 0,025 m	5,46	5,42	5,40	5,41
Natriumhydrocarbonat 0,025 m . . . Natriumcarbonat 0,025 m	10,32	10,18	10,02	9,91
Trinatriumphosphat 0,01 m	—	—	11,72	11,38

R. Lang.

Eine neuartige Absorptionspipette für Orsatapparate beschreiben H. W. Hodgson und W. Angel[4]. Bei ihr ist das eigentliche Absorptionsgerät, eine Pipette

[1] Chim. et Ind. **64**, 708 (1950).
[2] Compt. rend. Acad. Sci. Paris **228**, 1648 (1949).
[3] J. Res. National Bur. Stand. **45**, 418 (1950).
[4] Analyst (Lond.) **76**, 379 (1951).

nach D. C. Tsikliss[1] (Teil A und B der Abb. 1), mit dem Behälter für die Absorptionsflüssigkeit (Teil C) zu einem einzigen Gerät verbunden, wodurch die Anbringung eines Dreiweghahnes entfällt und die Apparatur stabiler und handlicher wird. Die Capillaren haben für wäßrige Flüssigkeiten eine lichte Weite von 1 mm, für konzentrierte Schwefelsäure von 2 mm. Das Gas tritt durch den Glashahn in Teil A der Pipette ein, strömt durch die Capillare E nach B, wo es durch Absorptionsflüssigkeit perlt und sich sammelt. Die Flüssigkeit wird nach C verdrängt. Beim Überführen des Gases in die Bürette steigt es durch F empor und tritt perlend durch die in A befindliche Absorptionslösung aus. Der Flüssigkeitsspiegel in A sinkt nur bis zum oberen Ende der Capillare E.

Für die Absorption von Kohlenmonoxyd in ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung in Kontakt mit metallischem Kupfer werden durch ein an den Boden von Behälter B angeschmolzenes Glasrohr Kupferdrahtspiralen in denselben eingeführt und dort durch Kupferdraht, der in das Rohr geschoben wird, festgehalten. Die Öffnung am unteren Ende von Vorratsbehälter C wird dann durch einen Gummistopfen, auf dem das Kupferdrahtbündel aufsteht, verschlossen (s. Abb. 2).

A. Eichler.

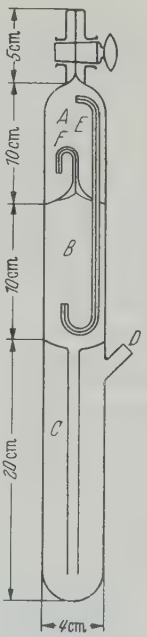


Abb. 1.

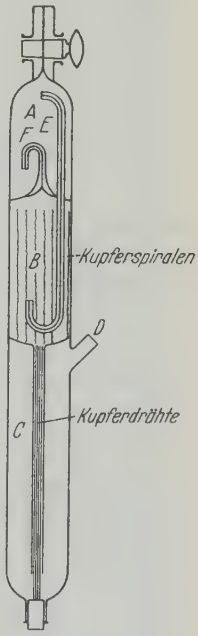


Abb. 2.

Abb. 1.
Orsat-Absorptionspipette nach Tsikliss, Hodgson und Angel.

Abb. 2.
Orsat-Absorptionspipette nach Tsikliss, Hodgson und Angel für Kohlenmonoxyd in ammonialkalischer Kupfer(I)-chloridlösung.

Ein neues Verfahren zur direkten Bestimmung von Wasserstoff in CO_2-haltiger Luft durch Messen der Wärmeleitfähigkeit ist von C. C. Minter und L. M. J. Burdy[2] ausgearbeitet worden. Das Verfahren beruht auf der für binäre Gasgemische üblichen Beobachtung der Verstimmung (in mV) von vier beheizten und als R_1—R_4 in Wheatstoneschen Brückenschaltung angeordneten genau gleichen Widerstandsdrähten, die dann eintritt, wenn das diese Drähte umgebende Standardgas an einer Seite, d. h. also in zwei Zellen, durch ein zu analysierendes ersetzt wird. Zur Analyse von ternären Gasgemischen werden zwei solcher Brückenanordnungen verwendet, von denen die zweite aber vergrößerte Gaszellen besitzt, d. h. bei gleicher Gasfüllung größeren Widerstand aufweist. Während mit Brücke 1 praktisch allein der Wärmeleiteffekt angezeigt wird, erhält man in Brücke 2 eine Aussage über den Beitrag der Konvektion, da die Wärmeabgabe in großen Zellen mit sinkender Wärmeleitung relativ zu kleineren Zellen wächst. Eine Mischung von Luft mit H_2 bzw. mit CO_2 liefert somit verschiedene Ergebnisse, wenn beide Brücken hintereinander geschaltet werden, da die Konvektion durch H_2 vermindert und durch CO_2 vergrößert wird.

[1] Chim. et Ind. **58**, 259 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 143 (1951).

In dieser Schaltung erweisen sich die Verstimmungen bei Gehalten bis zu 5% H_2 bzw. CO_2 in Luft den H_2- bzw. CO_2-Konzentrationen linear proportional. Bei gegebenem H_2-Gehalt ist die Verstimmung der 1. Brücke — auf Luft bezogen — daher größer als die der 2. Brücke. Das gleiche ist bei gegebenem CO_2-Gehalt der Fall. In beiden Fällen kann also die Verstimmung durch bekannte CO_2- bzw. H_2-Zugaben eliminiert und darauf eine Konzentrationsbestimmung für H_2 bzw. CO_2 aufgebaut werden.

Da sich für die Prozentgehalte auch die Beziehungen $(CO_2) = a\,E_2 — b\,E_1$ und $(H_2) = a\,'E_2 — b'\,E_1$ herleiten lassen, kann auch mittels geeigneter Schaltung die Differenz $E_2 — (b/a)\,E_1$ bzw. $E_2 — (a'/b')E_1$ direkt beobachtet werden, wodurch auch eine direkte elektrische Anzeige des CO_2- bzw. H_2-Gehalts ohne Eliminierung durch Gaszugabe erreicht ist.

Der technische Aufbau des Gerätes kann vereinfacht werden, wenn an Stelle zweier Brücken nur eine verwendet wird, die aus je einer halben klein- und großzelligen Brücke besteht und zusätzlich zwei genau gleich variable Zusatzwiderstände besitzt, mit denen die Verstimmung der Brücke durch CO_2 oder H_2 eliminiert wird, so daß bei fortan konstanten Widerständen auch der H_2- bzw. CO_2-Gehalt der Gaszugabe ermittelt werden kann.

Vorteilhaft wird Wechselstrom verwendet, zumal die Verstimmung dann durch Verstärker empfindlicher gestaltet werden kann. Die Gehaltsanzeigen sind zwischen 0 und 50° temperaturunabhängig. Eine Druckänderung von etwa 100 mm verursacht Abweichungen von 2—3%. K. Cruse.

Die Analyse von Gasgemischen nach der Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit wird auch von V. G. Fastovskij und A. E. Rovinskij[1] beschrieben. Für die Analyse werden 100—200 ml Gas verbraucht, das mit einer Geschwindigkeit von 40—50 ml/min durch die Apparatur geleitet wird. Die Vergleichskammer der Vorrichtung wird mit trockenem Stickstoff oder trockener Luft gefüllt, welchen bestimmte Mengen des zu untersuchenden Gases beigemischt werden. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt auf Grund von Eichkurven. Es wurden die binären Gemische Ar—N_2, H_2—N_2, He—N_2 und H_2—Ar untersucht, dabei verläuft die Eichkurve: Vol.% Gas/mA für Ar—N_2 bis 100% Ar linear, für H_2—N_2 bis 7% H_2 linear und für He—N_2 bis 13% He linear. Im Gemisch H_2—Ar können nur bis 10% H_2 ermittelt werden, die Abhängigkeit ist hierbei linear. Infolge der annähernd gleichen Wärmeleitfähigkeit von N_2 und O_2 kann Ar auch im System Ar—N_2—O_2 bestimmt werden. A. Trofimow.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. K. Winnacker und E. Weingaertner, *Chemische Technologie Band 3: Organische Technologie I.* 911 Seiten mit 313 Abbildungen und 198 Tabellen. Carl Hanser-Verlag, München 1952. Preis Kart. 76,—, Leinen 79,— DM.

Der 1. organische Band beginnt mit der Steinkohle, mit Geologie, Petrographie, Abbau, Verkokung und vor allem der Vergasung und Synthesegaserzeugung. Ähnlich ist die Braunkohle behandelt mit Brikettierung, Schwelung und Vergasung. Torf, Ölschiefer und bituminöse Gesteine werden kurz behandelt. Im Erdölkapitel liegt neben der Destillation das Schwergewicht auf Krackverfahren und den Umwandlungen zur Erzeugung klopffester Kraftstoffe. Ein besonderes Kapitel über

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1157 (1949) [Russisch].

Selektivlösungsmittel erläutert die Herstellung von Schmiermitteln aus dem Erdöl. Auf die zahlreichen Zusätze und die synthetischen Schmiermittel wird hier nicht eingegangen. Es folgen Kapitel über die Druckhydrierung und die Methanol- und Isobutylölsynthese. Vier Kapitel befassen sich mit dem Holz, seiner Verarbeitung, Veredelung und Konservierung, der Verwendung als Kraftstoff und der Gewinnung von Rinde und Harz, der Verkohlung und der Verzuckerung mit den Nebenprodukten Lignin, Furfurol, Alkohol und Hefe. Im Folgenden sind das Schleifen des Holzes, der Sulfit- und Sulfatzellstoffaufschluß und die Papierherstellung besprochen. Hier wären wohl auch noch Ausblicke auf weitere Aufschlußverfahren von Interesse. Das Kapitel der aliphatischen Chemikalien schildert im wesentlichen Produkte des Acetylenbaumes. Bei der Kunstfaserherstellung werden die Fasern auf Cellulosebasis und verschiedene vollsynthetische Fasern besprochen. Hierbei wird allerdings die Herstellung der Zwischenprodukte kaum erläutert. Den Abschluß des Bandes bildet ein ausführliches Kapitel über die Fischer-Tropsch-Synthese und ihre zahlreichen Abarten.

In manchen Kapiteln dieses Bandes tritt die chemische Seite der Probleme stark zurück hinter dem rein Technischen. Im ganzen gilt aber all das Positive, das schon zu den beiden ersten Bänden zu sagen war[1]. O. Sauter.

Zur Bestimmung des Magnesiumgehalts in pflanzlichem Material wenden A. J. Sterges und W. H. MacIntire[2] das schon von D. S. Mikkelsen und S. J. Toth[3] für diesen Zweck empfohlene Thiazolgelb (Natriumsalz der Methylbenzothiazol-2,2-disulfonsäure) an. Bei dem Mikroverfahren kann auf eine vorherige Abtrennung der störenden Calcium-, Mangan-, Eisen- und Aluminium-Ionen verzichtet werden. Dadurch wird der Analysengang wesentlich vereinfacht.

Man versetzt 0,2 g fein zerriebenes Pflanzenmaterial im Becherglas mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure und anschließend mit 3 ml Perchlorsäure (70—72%), erhitzt dann unter Umschwenken auf einer mit Asbest bedeckten Heizplatte bei kontinuierlich gesteigerter Temperatur bis zur Klärung. Nach nochmaligem Umschwenken wird die Lösung eingeengt, aber nicht ganz bis zur Trockne gebracht. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung in einen 100 ml-Kolben, füllt bis zur Marke auf und läßt über Nacht stehen. 10 ml der klaren, überstehenden Flüssigkeit — der übrige Anteil kann zur Phosphor-, Calcium- und Kaliumbestimmung verwendet werden — pipettiert man in ein 50 ml-Becherglas. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 15—20 min im Muffelofen auf 550° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Becherglases nach Zusatz von 2 Tr. Salzsäure (1:1) in Wasser gelöst und in einen 50 ml-Kolben übergeführt, so daß 25 bis 30 ml Lösung erhalten werden. Jetzt gibt man 2 ml einer Lösung von Ghatti-Gummi (0,5%ige wäßrige, filtrierte Lösung; im Kühlschrank aufbewahrt), 1 ml 5%ige Lösung von Hydroxylaminchlorid in Wasser, 1 ml 0,05%ige wäßrige Lösung von Thiazolgelb (in brauner Flasche aufbewahrt) und 1 ml 3 n Natronlauge hinzu. Nach Zusatz der einzelnen Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge wird jedesmal kräftig umgeschüttelt. Nach Auffüllen und gutem Durchmischen photometriert man bei 540 mμ oder 525 mμ. Eine Eichkurve erhält man, wenn an Magnesiumsulfatlösungen entsprechend 0,0—0,20 mg Mg, die mit 2 Tr. Salzsäure versetzt wurden, die beschriebene Farbreaktion angestellt wird.

Bei der Untersuchung von *Gräsern* oder *Kleesorten* ergaben sich mit der offiziellen Methode[4] gut übereinstimmende Werte. K. Gaede.

---

[1] Vgl. diese Z. **134**, 445 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 351 (1950).

[3] J. Amer. Soc. Agron. **39**, 165 (1947).

[4] Assoc. Official Agr. Chemists. „Official and Tentative Methods of Analysis" 6. Aufl., S. 120, 1945.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Calcium in Extrakten von Pflanzengewebe benutzt A. J. McGregor[1] die reduzierende Wirkung der salzsauren Lösung des Calciumoxalats auf eine $Fe(SCN)_3$-Maßlösung[2]. Die Calciumlösung darf 50—600 μg Ca/10 ml enthalten. Man extrahiert 10 g feinzerteiltes frisches Pflanzengewebe mit 200 ml 10%iger Natriumacetat-Lösung, die 3%ig an Essigsäure ist, entfärbt den Extrakt mit 1 g gereinigter Kohle und filtriert. 10 ml des Filtrats — enthalten diese mehr als 0,6 mg, verdünnt man ein geeignetes Volumen mit der Acetatlösung auf 10 ml — erwärmt man in einem Zentrifugenrohr auf 80—90°. Man versetzt mit 1 Tropfen Methylrotlösung, 2 ml warmer 4%iger Lösung von $(NH_4)_2C_2O_4$ und tropfenweise mit verdünnter NH_4OH-Lösung bis zum Indicatorumschlag. Man mischt gründlich und zentrifugiert nach 1 Std. Die Flüssigkeit wird mittels eines engen Glasrohres abgesaugt und der Bodenkörper 2mal mit einer Lösung, die 2 ml NH_4OH (D 0,88), 98 ml H_2O, je 100 ml doppelt destillierten Äther und Äthylalkohol enthält, gewaschen und bei 90° getrocknet. Der Niederschlag wird dann in 1,0 ml 1,25%iger Salzsäure gelöst und die Lösung mit 10 ml des unten beschriebenen Rhodanid-Reagenses vermischt. Nach 30 min mißt man die Farbe unter Verwendung von Grünfilter. — Rhodanid-Reagens: 8 g $FeCl_3$-Hydrat löst man in 500 ml 1,25%iger Salzsäure, füllt mit der Säure auf 1 l auf und filtriert. 10 ml dieser Lösung und 10 ml 1,6%ige KSCN-Lösung mischt man ½ Std vor Gebrauch und füllt auf 200 ml auf. — Die Eichkurve stellt man nach obigem Verfahren mit einer 6 mg%igen Ca-Lösung her, die man aus getrocknetem $CaCO_3$ und der erwähnten essigsauren Acetatlösung bereitet. Magnesium beeinträchtigt die Calciumbestimmung nicht. H. Mesech.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial benützt J. Watson[3] die leicht abgeänderte Methode von J. Cholak, D. M. Hubbard und R. E. Burkey[4], die gut mit der polarographischen Methode übereinstimmt. Sie beruht auf der Rotfärbung von Zink mit Di-β-naphthylthiocarbazon und Extraktion des Reaktionsproduktes mit Chloroform. Ein Zusatz von Natriumdiäthyldithiocarbamat zur wäßrigen Phase verhindert die Störung durch eine Reihe von Fremdstoffen mit Ausnahme von Cu, Ni, Co und Bi, die aber, mit schwacher Säure behandelt, in Chloroform unlöslich bleiben.

0,5—1,0 g getrocknetes fein vermahlenes Material wägt man in ein 2½ cm weites Röhrchen ein und gibt mit Siedesteinchen 5 ml eines Säuregemisches zu, das aus 1 ml 60%iger Perchlorsäure, 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 3 ml zinkfreiem Wasser besteht. Man setzt noch 1 ml Salpetersäure zu und erhitzt erst mit kleiner Flamme zum ruhigen Sieden, dann mit großer Flamme und weiterem Salpetersäurezusatz, bis die Lösung dunkel wird und weiße Dämpfe entweichen; nach Klärung erhitzt man noch weitere 15 min. Die abgekühlte, etwa 1 ml betragende Lösung überträgt man in einen 150 ml-Scheidetrichter, gibt 30 ml 20%ige Ammoniumcitratlösung, 4 Tropfen 0,1%ige wäßrige Thymolblaulösung und Ammoniak (D 0,9) zu, bis p_H 9,5 erreicht ist. Dann fügt man 4 ml 1,25%ige Lösung von Na-diäthyl-dithiocarbamat zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Die Lösung schüttelt man 1 min lang mit 10 ml Di-β-naphthylthiocarbazonlösung (25 mg täglich frisch in 250 ml Chloroform gelöst). Die Chloroformschicht zieht man in einen zweiten Scheidetrichter ab, schüttelt neuerdings mit 5 ml Thiocarbazonreagens aus und vereinigt im 2. Scheidetrichter die beiden Auszüge. Beim Zurückbleiben von roter statt blaugrüner Färbung im letzten Auszug muß eine kleinere Probe genommen

[1] Analyst (Lond.) **75**, 211 (1950).
[2] Vgl. W. M. Marriott und J. Howland, J. of Biol. Chem. **32**, 233 (1917).
[3] New Zealand J. Sci. Technol. Sect. B. **30**, 319 (1950).
[4] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 754 (1943).

werden. Man wäscht mit 50 ml reinen Wassers und trennt wieder in einem Scheidetrichter, eventuell mit 1—2 ml Chloroformzusatz. Die Chloroformphase reinigt man durch Schütteln mit 50 ml 0,2 n Salzsäure. Gesondert schüttelt man 45 ml Ammoniak (50 ml Ammoniak D 0,9 werden auf 1000 ml verdünnt) und 1 ml Carbamatlösung mit 5 ml Di-β-naphthylthiocarbazonreagens, verwirft den organischen Extrakt und wäscht die wäßrige Ammoniakschicht mit 5 ml zu verwerfendem Chloroform. Dieser ammoniakalische Auszug wird nun mit dem sauren Chloroformauszug von oben vereinigt; man schüttelt gut und verdünnt zur Bestimmung 2,5 ml der Chloroformschicht mit reinem Chloroform auf 25 ml. Man mißt die Rotfärbung im Tintometer gegen Standardzinklösungen, die analog bereitet wurden. Die Diagrammlinie im Bereich von 10—40 μg Zn verläuft beinahe gradlinig.

Die üblichen Mikrobestimmungsmethoden von Aluminium im Boden für agrikulturchemische Zwecke untersuchen J. Chabannes und G. Barbier[1] auf ihre Zuverlässigkeit[2]. Sie weisen vor allem auf das teilweise Mitfallen von Calcium und von Eisen mit dem Aluminiumhydroxyd hin, ferner auf die Notwendigkeit bei der Bestimmung als Aluminiumoxinat empirische Faktoren anzuwenden. Die von den Verfassern angewandte Methode der Extraktion des labilen Aluminiumsesquioxyds aus dem Boden ist milder als jene von Dion oder von Tamm[2]. Demnach werden ihrer Ansicht nach geringere Mengen des festgebundenen Aluminiums aus dem Krystallverband losgelöst und es werden in der Hauptsache die durch Verwitterung usw. zerfallenen Aluminiumverbindungen erfaßt. Als Extraktionsmittel dient statt des üblichen sauren Reagenses (0,2 n Oxalsäure + 0,2 n Ammoniumoxalat) eine praktisch neutrale Mischung von p_H 6,9, die 100 g Ammoniumtartrat + 7,2 g neutrales Ammoniumoxalat auf 1 Liter Wasser enthält. Die Verfasser geben schließlich eine ausführliche Beschreibung der Trennung des Aluminiums von Eisen durch Behandlung mit 0,5 n Natronlauge, Fällung des Aluminiums mit Oxinreagens aus dem auf p_H 5,5 gebrachten Filtrat bei 70° mit anschließender colorimetrischer Auswertung. H. Zellner.

Den Gehalt an wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure in Düngemitteln bestimmt E. A. Epps[3] durch ein direktes spektralphotometrisches Verfahren unter Anlehnung an die übliche U. S. A.-Vorschrift[4] und die Vanadomolybdat-Methode von C. J. Barton[5]. *Vanadomolybdatlösung:* Man löst 40 g 85%iger Molybdänsäure in 400 ml Wasser und mischt eine Lösung von 1 g Ammoniumvanadat in 300 ml Wasser mit 200 ml konz. Salpetersäure. Man läßt die Lösungen abkühlen, gießt die Molybdatlösung zu der Vanadatlösung und verdünnt mit Wasser zu 1 Liter. *Ammoniumcitratlösung:* Man löst 370 g kryst. Citronensäure in 1500 ml Wasser, neutralisiert nahezu mit 345 ml 28—29%iger Ammoniaklösung, stellt dann sorgfältig auf p_H 7 ein und verdünnt wenn notwendig zu dem spez. Gew. 1,09 bei 20° C.— 1 g Material wird auf dem Filter 10mal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit mit 25 ml konz. HNO_3 versetzt. Filter und Rückstand gibt man in eine 250 ml-Flasche, die 100 ml vorher auf 65° erwärmte Ammoniumcitrat-Lösung enthält, und schüttelt die verschlossene Flasche unter gelegentlichem kurzem Lüften des Stopfens, bis das Filter breiartig zerteilt ist. Man digeriert nun 1 Std bei genau 65°. Die Flasche wird alle 5 min umgeschüttelt und bleibt sonst lose verschlossen. Man saugt die Flüssigkeit ab und wäscht mit 65° warmem Wasser

[1] Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom. Sér. A **1**, 1 (1950).

[2] Vgl. Lemmermann, Meth. f. d. Untersuchung d. Bodens II, 68; Dion, Soil Science, **58**, 411 (1944); Tamm, Medd. fr. Stat. Skorgsforsoksanstalt **19**, 387 (1922).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1062 (1950).

[4] Assoc. Offic. Agr. Chemists, „Official and Tentative Methods of Analysis" 1945.

[5] Analytic. Chemistry **20**, 1068 (1948).

nach, bis ein Volumen von annähernd 500 ml erreicht ist. Von der auf 500 ml aufgefüllten Lösung gibt man 5 ml in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 25 ml Wasser und 25 ml Vanadomolybdat-Reagens hinzu, füllt auf und mischt. Nach 10 min ermittelt man die optische Dichte bei 400 mμ. Als Bezugslösung dient die Lösung eines Blindversuchs. Da die Färbung temperaturempfindlich ist, muß durch Parallelbestimmungen mit bekannten Phosphormengen jedesmal eine Eichkurve bereitet werden. Man gibt zu geeigneten Mengen einer KH_2PO_4-Lösung (0,025%ig an P_2O_5) 25 ml HNO_3 und 100 ml Ammoniumcitrat-Lösung, verdünnt auf 500 ml und entwickelt die Farbe wie oben beschrieben. — Die Reproduzierbarkeit beträgt 0,2% P_2O_5.
H. Mesech.

Zur Vitamin C-Bestimmung in Pflanzenprodukten benutzt T. B. Čiljap[1] die kinetische Methode, welche annähernd die gleichen Werte wie die vereinfachte Standardmethode liefert. — Man versetzt 10 g fein zerkleinertes Produkt mit 30 ml 2%iger Salzsäure, zerreibt mit 5 g Quarzsand und filtriert nach 10 min. In einen 250 ml-Kolben werden 80 ml destilliertes Wasser, 5 ml 10%ige Schwefelsäure, 2 ml 5%ige jodatfreie Kaliumjodidlösung, 3 ml 1%ige Stärkelösung, 10 ml Extrakt des zu untersuchenden Produktes und zum Schluß 1 ml 1%ige H_2O_2-Lösung eingefüllt. Nach Zugabe der H_2O_2-Lösung wird die Zeit gemessen, die erforderlich ist bis zur Blaufärbung der Lösung. Die Bestimmung wird bei 18° durchgeführt.

Vereinfachte Standardmethode: Man zerreibt 10 g Substanz in 30 ml 2%iger Salzsäure mit 5 g Glaspulver, filtriert nach 10 min den erhaltenen Extrakt. 1 bis 2 ml Extrakt werden in einen mit 1 ml 2%iger Salzsäure gefüllten Erlenmeyer-Kolben gebracht, mit destilliertem Wasser auf 15 ml verdünnt und mit 0,001 n 2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung bis zur Rosafärbung titriert. A. Trofimow.

Die Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Tabak nach den britischen Acts of Parliament wird von C. F. M. Fryd und P. R. Kiff[2] einer eingehenden Kritik unterzogen, da in Abhängigkeit von Trocknungszeit und Belüftungsart des Trockenofens die Feuchtigkeitswerte beeinflußt werden, und da je nach den Bedingungen Feuchtigkeit vorgetäuscht werden kann, die aus Umsetzungen nach Art der Maillard-Reaktion oder anderer, die reduzierenden Zucker betreffender Reaktionen während des Trocknungsprozesses entsteht. Es wird eine Spezialapparatur beschrieben, bei deren Verwendung experimentelle Schwankungen im augenscheinlichen Feuchtigkeitsgehalt des Tabaks herabgesetzt werden können. Näheres im Original. *Nicotin-Bestimmung:* 5 g Tabak werden mit 2 g Magnesiumoxyd und 50 g Natriumchlorid der Wasserdampfdestillation unterworfen und 250 ml aufgefangen. In weiteren 5 ml Destillat wird auf Abwesenheit von Nicotin geprüft. In einer 100 ml-Probe wird Nicotin mit Kieselwolframsäure gefällt, im Gooch-Tiegel abfiltriert, geglüht und gewogen. W. Hennig.

Zur Bestimmung der Nitraminokohlensäurederivate bedienen sich R. P. Zimmermann und E. Lieber[3] der Reduktion mit dreiwertigem Titan in saurer Lösung. Es handelt sich um Verbindungen mit der Nitramingruppe —$NHNO_2$, also u. a. um Nitroguanidin, Nitroharnstoff, Nitraminoguanidin und ihre Alkyl- und Arylderivate. Die Stoffe liefern bei der Reduktion mit Titan(III)-salz keine reproduzierbaren Werte. Fügt man aber Eisen(II)-salz zu, so kann man erreichen, daß 6 Äquivalente Titan(III)-salz verbraucht werden. Die Menge des erforderlichen Eisen(II)-salzes hängt von der Art des zu reduzierenden Stoffes ab; sie beträgt z. B. für Nitroguanidin und Nitraminoguanidin 0,7—0,85 Äquivalente Eisen(II)

[1] Gig. i. San. (Hygiene und Sanitätswesen) **8**, 26 (1949) [Russisch].
[2] Analyst (Lond.) **76**, 25 (1951).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1151 (1950).

je Mol des Nitrokörpers. Auf die Reduktion von Nitroharnstoff hat dagegen Eisen(II)-salz keinen Einfluß. Man verbraucht in An- oder Abwesenheit von Eisensalz immer nur 2 Äquivalente Titan(III)-salz. Wählt man sonach bei den erwähnten Guanidinen die geeigneten Fe(II)-Konzentrationen, so lassen diese sich mit 1,3—2,2% Fehler bestimmen. Man erhält Werte, die durchaus mit den nach der Dumasschen Methode erhaltenen N-Werten vergleichbar sind. Jedoch muß zunächst in jedem Fall der Reaktionsverlauf festgestellt werden. Die zur Ausführung des Bestimmungsverfahrens erforderlichen Reagenslösungen sind von P. G. Butts und Mitarbeitern beschrieben worden[1]. Man löst 0,05—0,30 g Substanz in 50 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, läßt durch den Kolben von Sauerstoff befreiten Stickstoff durchströmen und fügt aus automatischer Bürette 50 ml $TiCl_3$-Lösung zu. Hierauf versetzt man mit der notwendigen Menge $FeSO_4$-Lösung und erhitzt unter einem Rückflußkühler, der mit Eisstückchen gefüllt ist, 15 min lang. Auch hierbei läßt man langsam Stickstoff durchströmen. Nach dem Abkühlen titriert man mit einer Fe(III)-alaun-Meßlösung, unter Zugabe von 5 ml Ammoniumrhodanidlösung als Indicator. Stets wird ein Blindversuch ausgeführt. Die Mechanismen der Reduktionsvorgänge werden eingehend besprochen. H. Freytag.

Die Bestimmung des Wassergehaltes und des Reinheitsgrades von Xanthogenaten und Dithiocarbamaten vollführt A. L. Linch[2] auf jodometrischem Weg. — Der Wassergehalt wird durch Titration in Chloroform mit dem Reagens nach K. Fischer[3] ermittelt. Dieses wird verhältnismäßig konzentriert bereitet, indem man 127 g Jod in einer Mischung aus 404 ml Pyridin und 1000 ml wasserfreiem Methanol löst, mit Eis kühlt und 100 g Schwefeldioxydgas unter die Oberfläche der Flüssigkeit bringt. Man stellt wie üblich gegen eine Standardwasserlösung in Methanol. Zur Bestimmung des Wassergehaltes gießt man 25 ml Chloroform in einen trockenen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben, tropft Fischer-Reagens durch einen zweifach durchbohrten Stopfen bis zum Gelbpunkt zu und bringt rasch 0,5—5 g der Probe ein. Man titriert mit Fischer-Reagens bis zum bleibenden Endpunkt. Die durchschnittliche relative Genauigkeit beträgt $\pm$ 1%. Xanthogenate, Dithiocarbamate, Amine, obwohl in wäßriger Lösung jodempfindlich, werden durch Fischer-Reagens nicht angegriffen. Thiosulfat als Zersetzungsprodukt von Xanthogenat verursacht Fehler von + 5 bis 10%. — Zur Bestimmung des Reinheitsgrades von Xanthogenaten titriert man diese in wäßriger Lösung im Beisein von Bariumchlorid mit Jodlösung. 1 g Probe löst man in 50 ml Wasser, fügt 5 ml $BaCl_2$-Lösung (10%ig) zu, rührt gründlich und läßt 2 Std stehen. Dann verdünnt man mit 150 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Jodlösung, zuletzt unter Beigabe von Stärkelösung. Durchschnittlicher relativer Fehler $\pm$ 1%. Sulfide und Thiocarbonate stören, weswegen bei ihrer Anwesenheit die Methode von E. A. Grete[4] angewendet werden soll. — Zur Bestimmung des Reinheitsgrades von Dithiocarbamaten werden diese in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Jodlösung titriert. 1 g der Probe löst man in 150 ml 89—90%igem Alkohol und titriert mit 0,1 n alkoholischer Jodlösung auf Hellgelb. Relativer Fehler unter günstigen Bedingungen $\pm$ 2%. Für genauere Bestimmungen ist die gravimetrische Methode, beruhend auf der Wägung von wasserunlöslichem Thiuramdisulfid, zu empfehlen.
R. Lang.

Die Bestimmung von kleinen Hydrochinonmengen, die als Inhibitoren der Metacrylsäure-Polymerisation verwendet werden, beschreiben R. Belcher und

[1] Analytic.. Chemistry. **20**, 947 (1948).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 293 (1951).
[3] Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936).
[4] Ann. Chem. **190**, 211 (1877); vgl. diese Z. **21**, 133 (1882).

W. I. Stephen[1]. Die Methode beruht auf der Reduktion einer äquivalenten Fe(III)-Menge. Nach Zugabe von o-Phenanthrolin wird die gebildete Fe(II)-Menge colorimetriert. Die Eigenfärbung der überschüssigen Fe(III)-Menge wird durch Überführung in ein Komplexsalz unterdrückt.

Ausführung: 5 ml der zu prüfenden Lösung werden in einem 25 ml-Kolben mit 5 ml 0,001 m Fe(III)-Ammoniumsulfatlösung, enthaltend 4 ml 50 vol%ige H_2SO_4/l, versetzt. Man fügt m Na-acetatlösung hinzu, bis ein p_H-Wert von 3,5—4,0 erreicht ist. Die notwendige Menge wird in einer anderen Fe(III)-ammoniumsulfat-Hydrochinonlösung mittels Bromphenolblau als Indicator (Blaufärbung) ermittelt. Nach gründlichem Schütteln des Lösungsgemisches läßt man 30 min stehen, fügt 5 ml wäßrige 0,1%ige o-Phenanthrolin-Lösung und nach 5 min 1 ml 0,1 m Ammoniumfluoridlösung zu und verdünnt mit Wasser zur Marke. Nach 30 min langem Stehen mißt man die Absorption. Es wurde von den Verff. ein Spekker-Absorptiometer mit Ilford-Filter Nr. 602 verwendet.

Die Ablesekurven gewinnt man mit Hilfe von Fe(II)-ammoniumsulfatlösungen, die auf eine Molarität von 0,2 verdünnt werden und 4 ml 50 vol%ige Schwefelsäure je Liter enthalten. Geeignete Mengen dieser Lösungen werden in 25 ml-Meßkolben wie beschrieben behandelt. 2 Mole Fe(II)-ammoniumsulfat sind 1 Mol-Hydrochinon äquivalent. H. Freytag.

Zur Bestimmung von 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure *(I)* in Acetarsol mißt C. W. Ballard[2] die Farbe der durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol erhaltenen Lösung. *I* ist das Hydrolyseprodukt von Acetarsol.

1. Ermittlung der Eichkurve: Zu 5 ml Lösung mit nicht mehr als 0,25 mg *I* setzt man 5 ml n Salzsäure, kühlt auf etwa 5° C ab, fügt 2 ml frisch bereiteter 0,1%iger $NaNO_2$-Lösung zu und mischt. Nach 2 min versetzt man mit 0,05 g Amidosulfonsäure, schwenkt um und beläßt im Eisbad 5 min lang. Dann gibt man 10 ml abgekühlter β-Naphthollösung (frisch zubereitet, 5 g umkrystallisierte Verbindung in 2 n Natronlauge) und vermischt. Nach 10 min Eisbad überträgt man für 5 min in ein Wasserbad von 20° C und mißt dann die Extinktion bei einer Schichtdicke von 2 cm unter Benutzung des Ilford-Filters Nr. 604. Vom Meßwert zieht man den Blindwert ab.

2. Photoelektrische Absorptionsmessung: Man stellt zunächst eine Eichkurve wie unter *1* auf, doch nimmt man dazu 5 ml Lösung von *I* (ab 0,25 mg) und zieht von jedem Wert den mit Acetarsol erhaltenen ab. Zur Ausführung der Bestimmung fügt man zu 5 ml Wasser von etwa 5° C 0,1 g $NaHCO_3$ und 0,2 g Acetarsol. Man löst unter Schütteln und setzt 5 ml vorher auf 5° C abgekühlte n HCl zu. Hierauf verfährt man wie unter *1* angegeben. Zugabe der Amidosulfonsäure erfolgt jedoch nach 3 min. Die *I*-Menge wird der Eichkurve entnommen. Zu beachten ist, daß die *I*-Eichkurve in Gegenwart von Acetarsol geradlinig mit geringerer Neigung verläuft.

3. Tintometrische Messung: Nach dem unter *2* geschilderten Verfahren wird eine Eichkurve gewonnen, die die Rot-Einheiten und *I*-Mengen aufeinander bezieht. Bei Benutzung einer 1-cm-Zelle entsprechen 0,25 mg etwa 5 Rot-Einheiten. Von den Ablesungen bei Prüfung der Muster (vgl. Verfahren unter *2*) zieht man 0,1 Rot-Einheiten vor Benutzung der Eichkurve ab.

4. Grenztest der Britischen Pharmakopöe: Aus den Eichkurven der *I*-Bestimmung nach *2* berechnet sich bei einem Acetarsol mit 0,13% *I* nach der vorgeschlagenen Methode eine Menge von 0,21 mg *I*. Ein einfacher Grenztest wird wie folgt ausgeführt: Zu 5 ml Wasser von etwa 5° C setzt man 0,1 g $NaHCO_3$ und 0,2 g Acetarsol. Nach Auflösung und Zugabe von 5 ml n HCl von 5° C verfährt man, wie

[1] Analyst (Lond.) **76**, 45 (1950).
[2] J. of Pharmacy **1**, 224 (1949).

unter *2* angegeben. Die entwickelte Rotfärbung ist nicht stärker als die von 5 ml einer Lösung mit 0,21 mg *I*, die mit 5 ml n HCl von 5° C und 2 ml einer frischen 0,1%igen $NaNO_2$-Lösung versetzt und nach *2* weiterbehandelt wird. Eine Lösung von *I* in 0,5 n HCl, 0,21 mg in 10 ml enthalten, erhält man durch Auflösung von 0,0124 g Acetarsol in einem Gemisch von 21 ml Salzsäure und 21 ml Wasser und 5 min langes Kochen unter Rückfluß, Abkühlen und Verdünnung mit Wasser auf 500 ml.

H. Freytag.

Eine fluorometrische Bestimmungsmethode von Benzil, die besonders geeignet zur Untersuchung von miticiden Imprägnationen von Tuchen ist, beschreiben S. Sass und J. Goldenson[1]: Man zieht das Tuch mit Alkohol aus und kondensiert die Lösung mit m-Diäthylaminophenol, wonach die Fluorescenz des entstandenen Produkts gemessen wird. Der Vergleich mit der gravimetrischen Bestimmungsmethode mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder mittels der Absorption im Ultraviolett bei der Wellenlänge 260 mμ ergab gute Übereinstimmung.

3—5 g des in cm^2-Stückchen zerschnittenen Tuches mit einem Gehalt von mindestens 1 mg Benzil zieht man im Soxhlet-Apparat 2 Std lang mit 95%igem Äthanol aus. Die nach Stehen über Nacht durch Filtrieren geklärte Flüssigkeit verdünnt man im Meßkolben mit 95%igem Äthanol so weit, daß eine Konzentration von etwa 0,01—0,04 mg Benzil/ml erreicht wird. 1 ml dieser Lösung versetzt man in einem Gläschen mit genau 1 ml Reagens (50 mg m-Diäthylaminophenol in 1 ml 95%igem Äthanol gelöst) und erhitzt das Röhrchen auf dem Wasserbad 90 min lang bei 100°. Die zusammengeschmolzene Masse spült man mit 95%igem Äthanol in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Im Fluorometer mißt man dann unter Benutzung von Filtern (Klett 597 und 351) gegen eine Bezugslösung von Fluorescein von 0,0004 g/l und entnimmt den Benzilgehalt einer Eichkurve, die man mit frisch bereiteten Vergleichslösungen in gleicher Weise herstellt.

H. Zellner.

Eine UV-spektrophotometrische Bestimmung von Anthracen in Rohanthracenrückständen beschreiben Frank P. Hazlett, Roy B. Hannan und Joseph H. Wells[2]. Die Methode ist zumindest so genau wie die bekannten chemischen Verfahren, aber viel bequemer auszuführen. Die spektrale Durchmessung von Anthracen, Phenanthren und Carbazol in Chloroformlösungen ergab, daß die beiden letzten Verbindungen sich gegenseitig zwischen 290 und 340 mμ stören; dagegen kann Anthracen oberhalb 350 mμ unabhängig von den beiden anderen bestimmt werden, die in diesem Bereich nicht absorbieren. Alle drei Substanzen befolgen das Beer-Lambertsche Gesetz, Anthracen für die Wellenlängen seiner Absorptionsmaxima bei 358 und 376 mμ. Der Rohanthracenrückstand wurde durch Zentrifugieren des Anthracenöls als breiige Masse mit 10—25% Anthracen und 35—50% öliger Substanz erhalten; Begleiter sind Carbazol und Phenanthren. Im Bereich von 350—390 mμ zeigt sich Hintergrundabsorption, verursacht durch andere Begleitstoffe, was eine Korrektur erforderlich macht. Die einfachste Korrektionsmethode besteht in der „Grundlinien"-Methode, bei der vorausgesetzt wird, daß die Fremdabsorption linear verläuft. Danach zieht man an der Absorptionskurve eine Gerade zwischen zwei bestimmten Wellenlängen, die den Minima zu jeder Seite der benutzten Absorptionsbande entsprechen. Die Höhe von dieser Grundlinie bis zum Bandenmaximum ist proportional der Konzentration des anwesenden Stoffes. Es ist hierbei nicht erforderlich, die absolute Menge des die

[1] Analytic. Chemistry **23**, 540 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1132 (1950).

Hintergrundabsorption bedingenden Stoffes zu kennen[1]. Die Methodik wird ausführlich erläutert. Zu ihrer direkten Bestimmung wurde das Anthracen durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in Benzol in 9,10-Dihydroanthracen-9,10-endo-α,β-bernsteinsäureanhydrid übergeführt, das aus dem Reaktionsgemisch durch Waschen bei 70° C mit wäßriger KOH-Lösung entfernt wurde. Die alkalischen, vereinigten Extrakte wurden mit Benzol gewaschen und die benzolischen Lösungen der Lösung des anthracenfreien Rückstandes zugefügt. Nach Verdampfen des Benzols auf dem Dampfbad wurde die Absorption gemessen und mit der des Rohrückstandes verglichen. Es zeigte sich, daß die Hintergrundabsorption in Wirklichkeit nicht linear ist, sondern im Gebiet der Anthracenmaxima zwei kleine Maxima vorliegen. Damit ist erklärt, weshalb bei 358 mμ höhere Werte erhalten werden als bei 376 mμ, wenn die Grundlinien-Methode zur Berechnung angewandt wird. Die besten Werte wurden erhalten, wenn die Grundlinie so gezogen wurde, daß sie die Minima seitlich der beiden Banden verband. Die modifizierte Korrektur ist nur für Rohrückstände bis zu 35% Anthracen vorteilhaft. Reinere Rückstände lassen die übliche Methode unter Benutzung der 376 mμ-Bande zu. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Divinylbenzol in dehydriertem Diäthylbenzol führt man nach Roland P. Marquardt und E. N. Luce[2] alle olefinischen Verbindungen mit Salpetrigsäureanhydrid in Pseudonitrosite über, die bei Gegenwart bestimmter flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lösung bleiben, mit Ausnahme des aus dem Divinylbenzol entstandenen Pseudonitrosits, welches abfiltriert, getrocknet und gewogen wird.

1 g dehydriertes Diäthylbenzol verdünnt man in einem Meßkolben auf 50 ml mit Benzin (Kp 86—100°). In die Kugel einer evakuierten 100 ml-Tutwiler-Bürette mit 3—4 mm weitem unterem Hahn saugt man 10 ml gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung, 25 ml von der Benzinlösung des dehydrierten Diäthylbenzols und 25 ml Toluol ein. Den graduierten Bürettenteil füllt man mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. + 4 Vol. Wasser). Nach dem erneuten Evakuieren der Kugel auf etwa 12 cm Restdruck saugt man zunächst 1—2 ml Schwefelsäure hinein und schüttelt heftig. Wenn das freigemachte N_2O_3 mit dem dehydrierten Diäthylbenzol reagiert hat, saugt man weitere Schwefelsäure ein usw., bis innen ein Überdruck entsteht. Man evakuiert wieder, gibt weiter portionsweise Schwefelsäure hinzu und wiederholt die ganze Operation noch ein drittes Mal. Schließlich saugt man den in der Reaktionsflüssigkeit gebildeten Niederschlag von Divinylbenzolpseudonitrosit auf einem Glassintertiegel unter Nachwaschen mit Wasser ab und zerdrückt den Niederschlag dabei gründlich mit einem mit Gummi überzogenen Glasstab, wäscht mehrmals mit je 10 ml Petroläther (Kp. 30—60°), trocknet über Nacht im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid und wägt. Die in der Bürettenkugel haften gebliebenen Niederschlagsreste löst man mit kleinen Anteilen Aceton heraus, verdampft dieses in einem Becherglas, trocknet bei höchstens 35° und wägt ebenfalls. Aus dem Gesamtgewicht des Niederschlages entnimmt man den Prozentgehalt der Probe an Divinylbenzol einer mit bekannten Konzentrationen von Divinylbenzol in einer Mischung von m Äthylvinylbenzol und Diäthylbenzol (1 : 1) nach der gleichen Arbeitsweise hergestellten Eichkurve.

Von den möglichen anderen Beimengungen im dehydrierten Diäthylbenzol geben unter den genannten Bedingungen m Äthylvinylbenzol und α-Methylstyrol überhaupt keine, o- und p-Äthylvinylbenzol und Styrol in reiner Form dagegen störend

[1] F. W. Banes u. L. T. Eby, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 535 (1946); J. J. Heigl, M. F. Bell u. J. U. White, Anal. Chem. **19**, 293 (1947); D. D. Tunnicliff, R. S. Rasmussen u. M. L. Morse, Anal. Chem. **21**, 895 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 629 (1951).

große Niederschläge. Bei Proben mit wenigstens 25—30% Divinylbenzol stören jedoch bis zu 40% o- + p-Äthylvinylbenzol und 5% Styrol noch nicht. Im allgemeinen überwiegt das m-Isomere des Äthylvinylbenzols, so daß man sogar bis herab zu 6% Divinylbenzol ohne weiteres wie beschrieben arbeiten kann. Unterhalb 6% reichert man mit einer bekannten Menge Divinylbenzol an. — Die Fehlergrenze der Methode beträgt absolut $\pm$ 0,5%.

Polyoxyäthylenstearat in verdünnten Lösungen bestimmen Robert V. MacAllister und Raymond J. Lisk[1] auf colorimetrischem Wege mit Amylose- und Jodlösung unter Ausnutzung der bekannten Tatsache, daß Polyoxyäthylenstearat (wie höhere Fettsäuren allgemein) die Jodbindungsfähigkeit von Amylose herabsetzen und infolge der damit verbundenen Schwächung der Blaufärbung die Lichtdurchlässigkeit erhöhen. — Amyloselösung: 0,4 g Kartoffelstärke kocht man 5 min in 500 ml Acetatpufferlösung von p_H 5,0, kühlt ab, filtriert durch Asbest und verdünnt auf 1000 ml. Jodlösung: 1000 ml enthalten 0,5 g J und 1,0 g KJ. — Ausführung: 15 ml klare Analysenlösung mit höchstens 500 mg Polyoxyäthylenstearat/100 ml vermischt man mit 5 ml Amyloselösung und 2 ml Jodlösung und mißt 1 min danach die prozentuale Lichtdurchlässigkeit bei 590 mμ mit einem Spektrophotometer. Den Gehalt an Polyoxyäthylenstearat entnimmt man einer unter denselben Bedingungen hergestellten Eichkurve. Fehlergrenze $\pm$ 10 mg Polyoxyäthylenstearat je 100 ml Analysenlösung. — Freie Stearinsäure stört nicht, weil sie unlöslich ist und vorher abfiltriert wird. F. Neumann.

Styrolisierte Öle und Alkydharze lassen sich in einem normal eingerichteten Betriebslaboratorium nach einer von B. Bokhout[2] entwickelten Methode analysieren. Im Zusammenhang mit einer Mitteilung von J. Rinse[3] wurde gefunden, daß sich die styrolisierten Öle und Alkydharze verseifen lassen, wenn man ihren Lösungen in Toluol usw. alkoholische Kalilauge zufügt. Die Mengen von Äthanol, KOH, Lösungsmittel und Öl sollen sich etwa wie 3 : 1 : 7 : 5 verhalten. Bei den styrolisierten Alkydharzen muß mehr KOH zugesetzt werden wegen der Bildung von K-phthalat. Die Mengen wählt man so, daß die alkoholische Kalilauge höchstens eine Trübung von wenigen Minuten verursacht. Man erwärmt dann während 1 Std auf dem Wasserbad. Im Falle des styrolisierten Alkydharzes scheidet sich hierbei Kaliumphthalat als feiner krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert und analysiert werden kann. Nach 1 Std dampft man das dunkelrot gefärbte Filtrat zur Entfernung des Alkohols und Toluols ein. Der Rückstand ist eine rotbraune zähe Masse („Styrolseife"). Sie ist in Wasser auflösbar, scheidet sich jedoch als spröde weißgefärbte Substanz nahezu quantitativ ab, wenn man überschüssiges Methanol einer alkoholischen Seifenlösung zufügt. Die Masse wird bei etwa 65° C plastisch und zeigt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polystyrol. Die alkoholische Seifenlösung wird eingedampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und die Fettsäuren werden mit Äther ausgeschüttelt. Man wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum bei 100° C. H. Freytag.

Restliches monomeres Styrol in Polystyrol läßt sich nach J. E. Newell[4] schnell und genau spektrophotometrisch bestimmen. Im Gegensatz zum Polystyrol besitzt das Monomere ein besonders starkes Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 251 mμ. Um den Einfluß störender anderer Verunreinigungen (Farbstoffe, Pigmente) zu erkennen, empfiehlt der Verfasser Absorptionsmessungen bei

[1] Analytic. Chemistry **23**, 609 (1951).
[2] Chem. Weekbl. **46**, 836 (1950)
[3] Chem. Weekbl. **46**, 373, 576 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 445 (1951).

250, 255 und 260 mμ. Zur Durchführung löst man 0,12 g Polystyrol zu 250 ml in Chloroform und mißt in 1-cm-Quarzküvetten im BECKMAN-Spektrophotometer. Unterschiede im Polymerisationsgrad (untersucht wurden im Laboratorium hergestellte und im Handel erhältliche Präparate mit Molekulargewichten zwischen 170000 und 950000) sind auf das Ergebnis praktisch ohne Einfluß. Bei Abwesenheit störender Verunreinigungen kann man den Gehalt an monomerem Styrol auf absolut ± 0,03% genau bestimmen. F. NEUMANN.

Über weitere Beobachtungen bei der Analyse von nylonartigen Polymeren berichten J. HASLAM und M. CLASPER[1] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]. In einem Gemisch von *Hexamethylendiamin-dihydrochlorid* und *5-Aminocapronsäure-hydrochlorid* läßt sich letzteres durch Titration mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmen. Einwaage etwa 0,5 g in 20 ml Wasser. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,01675 g 5-Aminocapronsäure-hydrochlorid. In künstlichen Mischungen zeigen die gefundenen Werte sehr gute Übereinstimmung mit den gegebenen.

Zur Bestimmung des *Hexamethylendiamin-dihydrochlorids* läßt man die wäßrige Lösung des Gemisches durch eine Ionenaustauschersäule (10 g mit n Natronlauge aktiviertes Amberlite-IRA-400-Harz) fließen, die das 5-Aminocapronsäure-hydrochlorid adsorbiert. Im Filtrat titriert man das Hexamethylendiamin mit 0,1 n Salzsäure und Methylorange als Indicator. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 0,009457 g Hexamethylendiamin-dihydrochlorid. Die Abweichung zwischen den gegebenen und den gefundenen Werten ist hier größer, nämlich — 1 bis — 4%.

Untersuchung technischer Polymerisate. a) *Perlon* (Polymerisat aus Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butandiol) wird durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert zu Hexamethylendiamin-dichlorhydrat und Tetrahydrofuran, welch letzteres bei längerer Einwirkung der Salzsäure teilweise in 1,4-Dichlorbutan übergeht. 1 g Substanz wird mit 20 ml Salzsäure (1 : 1) 60 Std unter Rückfluß gekocht, wobei durch einen Aufsatz wie zur Extraktion einer leichteren mit einer schwereren Flüssigkeit das abdestillierende Tetrahydrofuran, das spezifisch leichter ist als die Salzsäure, am Zurückfließen in den Kochkolben verhindert wird. Das Tetrahydrofuran wäscht man mit Wasser neutral und oxydiert es mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure, die zu seiner Identifizierung und quantitativen Bestimmung dient. Die salzsaure Aufschlußflüssigkeit dampft man nach dem Filtrieren bei 100° zur Trockne, wobei Hexamethylendiamin-dihydrochlorid auskrystallisiert. — b) *Polymerisate aus ω-Aminoundecansäure* (Nylon Typ 11) 0,5 g Substanz werden mit 20 ml Salzsäure (1 : 1) 40 Std unter Rückfluß hydrolysiert. Nach Verdünnung mit 20 ml Wasser extrahiert man die Lösung 6 Std kontinuierlich mit Äther. Extrakt und Salzsäure werden verdampft und die krystallinen Rückstände mit Alkali gegen Phenolphthalein titriert. Die aus den Titrationswerten berechneten Äquivalentgewichte und die Chlorgehalte stimmen annähernd auf ω-Aminoundecansäure-hydrochlorid. F. NEUMANN.

Zur Gerbstoffbestimmung in Blatt- und Krautdrogen eignet sich nach einer Untersuchung von K. HERRMANN[3] vor allem die *Hautpulvermethode*[4], vorausgesetzt, daß sie peinlich genau nach der Vorschrift angewendet wird. In zweiter Linie verspricht die Methode nach LÖWENTHAL[4] Erfolg, bei welcher die gerbende

[1] Analyst (Lond.) **76**, 33 (1951).

[2] M. CLASPER u. J. HASLAM, Analyst. (Lond.) **74**, 224 (1949); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).

[3] Pharmazie **5**, 488 (1950).

[4] KÜNTZEL, Gerbereichemisches Taschenbuch, Dresden-Leipzig 1943, S. 150, 160, 173.

Substanz mit Kaliumpermanganat und Indigoschwefelsäure als Indicator titriert wird. Die Nichtgerbstoffe, welche ebenfalls Kaliumpermanganat verbrauchen, müssen in einer besonderen Bestimmung, nachdem der Gerbstoff entfernt ist, bestimmt werden. Diese Methode wird vor allem in der Lebensmittelchemie angewendet. Sie gibt nur bei Tannin den wahren Gerbstoffgehalt an, sonst erhält man mit ihr nur vergleichende Werte zwischen den einzelnen Drogen. Für biologische Untersuchungen ist noch die *Agglutinationsmethode von* KOBERT[1] anwendbar. Sie beruht auf dem Vermögen der Gerbstoffe, rote Blutkörperchen zusammenballen zu können. Allerdings braucht der chemisch ermittelte Gerbstoffgehalt nicht mit der adstringierenden Wirkung übereinzustimmen[2]. Die *Gerbstoffbestimmung* nach SCHULTE[3] wird als unzuverlässig abgelehnt. Vorbedingung bei jeder Gerbstoffbestimmung ist, daß zuerst makrochemisch die Anwesenheit von Gerbstoffen in den zu untersuchenden Drogen festgestellt ist, und zwar mit Methoden, die auf der Gerbwirkung dieser Stoffe beruhen. K. H. LICHTENBERGER.

Gummi, Kautschuk. *Die Identifizierung und quantitative Bestimmung von Vulkanisationsbeschleunigern* in Mischungen mit Gummi, vor allem in „master batches" (Konzentraten von 10—25% Beschleuniger in Kautschuk, „Kopräzipitaten"), gelingt nach K. E. KRESS[4] am schnellsten und einfachsten auf spektrophotometrischem Wege. Die UV-Absorptionskurven von 7 der bekanntesten Beschleuniger weisen charakteristische und teils sehr starke Maxima auf, wogegen der Kautschuk selbst nur schwach und vorwiegend kontinuierlich absorbiert. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Chloroform. Eingewogen werden 4—8 mg master batch zu 50 oder 100 ml Lösung, die vor Licht zu schützen ist, da manche Beschleuniger sich sonst verändern. Gemessen wird in 1 cm-Quarzküvetten im BECKMAN-Spektrophotometer. Zur rechnerischen Auswertung bei Mischungen zweier Beschleuniger ist die Absorption am isosbestischen Punkt (Schnittpunkt der Absorptionskurven) besonders wichtig. Im Original ist eine Reihe von Analysenbeispielen mitgeteilt. F. NEUMANN.

Zur Bestimmung von freiem Kohlenstoff in vulkanisiertem Gummimaterial empfehlen I. M. KOLTHOFF und G. GUTMACHER[5] das folgende Verfahren, das sich nicht nur für Naturkautschuk, sondern auch für Butylkautschuk und Neopren eignet: Die Probe wird mit p-Dichlorphenol weichgemacht und dann mit tert-Butylhydroperoxyd in Gegenwart von OsO_4 als Katalysator behandelt. Dadurch werden die Stoffe mit Doppelbindungen oxydativ in Teile von kleinem Molekulargewicht abgebaut. Der Kohlenstoff und anorganische Füllmittel bleiben ungelöst. Man filtriert, löst die anorganischen Füllmittel in verdünnter Salpetersäure, wägt den Rückstand nach dem Trocknen, dann verbrennt man den Kohlenstoff bei Rotglut und wägt nochmals. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Kohlenstoff. Die Resultate sind auf 0,6% absolut genau, was für die Betriebskontrolle ausreicht.

Arbeitsvorschrift: Man erhitzt 0,2—0,25 g von dem in kleine Würfel zerschnittenen Material mit 20 g p-Dichlorbenzol ½ Std lang am Rückflußkühler, läßt dann auf 80—90° abkühlen und fügt 5 ml tert-Butylhydroperoxyd und 1 ml 0,08%iger Lösung von OsO_4 in Benzol zu. Man erhitzt und hält ½ Std lang auf 120° C. Dann kühlt man auf 50—60° ab, fügt 25 ml reines Benzol zu und filtriert noch warm durch einen GOOCH-Tiegel. Man wäscht zunächst mit Benzol, nach

[1] ABDERHALDEN, Handbuch der biol. Arbeitsmeth., Abt. IV, Teil 7/C, S. 1611. Berlin 1930.

[2] SOOS, Scientia Pharmac. **15**, 42 (1947); durch Südd. Apotheker-Ztg. **99**, 714. 1949.

[3] SCHULTE, Pharm. Weckblad **59**, 412 (1922).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 313 (1951).

[5] Analytic. Chemistry **22**, 1002 (1950).

dem Absaugen mit zwei 5-ml-Portionen warmer Salpetersäure (1′), schließlich mit Wasser, trocknet bei 325—325° C, kühlt und wägt rasch. Hierauf glüht man bei 750—800°, kühlt und wägt. A. KURTENACKER.

H. FREY[1] bestimmt *Zink* gravimetrisch als Anthranilat und *Magnesium* colorimetrisch mit Thiazolgelb bei der *Analyse von vulkanisierten Gummimischungen*. Durch Verunreinigungen der Gummifüllstoffe etwa vorhandene geringe Eisenmengen werden mittels Kupferron entfernt.

Die Zinkbestimmung erfolgt nach der modifizierten Methode von FUNK[2], während bei der Mg-Bestimmung der von PIETERS, HANSSEN und GEURTS[3] mitgeteilte Arbeitsgang Verwendung findet. Zur Entfernung des organischen Materials bevorzugt Verfasser den trockenen Weg; die Veraschung erfolgt im elektrischen Muffelofen, etwa nach der Art des amerikanischen Standardverfahrens[4]. Vom Glührückstand (Einwaage 0,1—0.2 g) wird der in Schwefelsäure unlösliche Teil abgetrennt und in dem nicht zu stark sauren Filtrat Eisen mit Kupferronreagens gefällt. Reagensüberschuß soll vermieden werden. Nach Filtration wird mit etwa 1 n Natronlauge ohne inneren Indicator annähernd neutralisiert (p_H 5). In der auf 50° erwärmten Lösung wird die Zinkfällung durchgeführt. Das Filtrat wird quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt und in daraus entnommenen Teilmengen die colorimetrische Mg-Bestimmung im LANGE-Colorimeter durchgeführt. Zur Herstellung der Eichkurven verweist Verfasser auf die Arbeiten von GINSBERG[5] und PIETERS, HANSSEN und GEURTS (a. a. O.).

Calcium wird von H. FREY[6] in den Glührückständen *vulkanisierter Gummimischungen* nephelometrisch als Oleat bestimmt. Das Verfahren konnte von A. SAIFER und F. D. CLARK[7], die es für die Analyse von Wässern entwickelt hatten, mit der einzigen Änderung übernommen werden, daß anstatt in Reagensgläsern in 100 ml-Zellen gemessen wird, da so die Meßgenauigkeit beim LANGE-Colorimeter größer ist. Das Verfahren gilt als Ergänzung des von H. FREY für die Bestimmung von Zn und Mg mitgeteilten Arbeitsganges[8]. Dieser erfährt eine Änderung, wenn Calcium mitbestimmt werden soll: Der Glührückstand wird nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure behandelt. Die Bestimmung von Zn und Mg kann mit dieser Änderung ohne Störung vorgenommen werden.

Das Filtrat der Zn-Fällung (welches sowieso nur schwach sauer ist) wird mit Ammoniak neutralisiert. Nach 15—20 min wird, wenn nötig, filtriert; darauf wird die Lösung in einem Meßkolben auf Volumen gebracht, vorzugsweise auf 100 ml. Einzelne Mengen mit einem Calciumgehalt, der je etwa 2—6 mg $CaCO_3$ entspricht, werden entnommen und in 100 ml-Meßkolben, die auch bei 50 ml graduiert sind, eingefüllt. Man setzt 0,5 ml konzentrierte Ammoniaklösung zu, füllt mit destilliertem Wasser auf 50 ml auf und läßt dann 50 ml Kaliumoleat-Duponol-Reagens zulaufen, welches nach den Angaben von SAIFER und CLARK hergestellt wurde (a. a. O.). Man gießt in 100 ml-Küvetten um und mißt die Trübung nach 50 und 90 min im LANGE-Colorimeter durch Blaugrün-Filter. Die Lösungstemperatur soll

[1] H. FREY, Analytica Chimica Acta **5**, 313 (1951).

[2] H. FUNK, diese Z. **123**, 241 (1942).

[3] H. A. J. PIETERS, W. J. HANSSEN u. J. J. GEURTS, Analytica Chimica Acta **2**, 241 (1948); vergl, diese Z. **132**, 40 (1951).

[4] Am. Soc. Testing Materials, 1949 Standards, Part III B, Designation D 297 — 43 T p. p. 816—45.

[5] H. GINSBERG, Z. Elektrochem. **45**, 829 (1939).

[6] Analytica Chimica Acta **5**, 317 (1951).

[7] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 757 (1945).

[8] Analytica Chimica Acta **5**, 313 (1951).

20° betragen. Der Calciumgehalt der Probe wird an Hand der Eichkurve ermittelt. Die Trübung folgt innerhalb des angegebenen Bereichs streng dem Beerschen Gesetz. Das Verfahren neigt dazu, etwas tiefe Werte zu geben; sein Vorteil liegt hauptsächlich darin, daß selbst größere Mengen Mg nicht stören. H. Frey.

Für die quantitative Bestimmung einer geringfügigen Beimengung von Sand in Stärke schlägt A. A. Mazo[1] vor, die trockene oder nasse Verbrennung durch Verzuckerung der Stärke mit Diastase zu ersetzen. Dieser Prozeß ist bei 70° in 40 min beendet. Dabei geht der Zucker in Lösung, während der Sand, der sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt, getrennt, bei 105° getrocknet und ausgewogen wird. A. Trofimow.

Der vergärbare Zucker in Sulfitablaugen läßt sich nach H. Doering[2] einfach und genau ermitteln aus der in einem Gärversuch gebildeten Kohlensäure, die in Natronlauge absorbiert und durch Titration mit Salzsäure bestimmt wird. Hierzu füllt man 100 ml neutralisierte Sulfitablauge (oder sonstige zu untersuchende Lösungen, die aber höchstens 2% Zucker enthalten dürfen, andernfalls also verdünnt werden müssen) in ein Gärgefäß (Pulverflasche oder Erlenmeyer-Kolben von 200—250 ml), gibt 0,5 g Ammoniumsulfat, einige Körnchen Diammoniumphosphat und 1 g Hefe hinzu und verschließt mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt das verlängerte Rohr eines Glashahns in die Flüssigkeit hinein, in der anderen steckt ein Gäraufsatz mit pipettenartig erweiterten Schenkeln, deren U-förmiges Verbindungsrohr mit Glasperlen gefüllt ist. In den Gäraufsatz pipettiert man 30 ml ca. 1,5 n Natronlauge. Bei 30—37° läßt man wenigstens 20 Std gären. Danach treibt man die noch im Gärgefäß befindliche und die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure mit CO_2-freiem Stickstoff (2 Std mit 1—2 Blasen/sec) oder durch wiederholtes Erhitzen in das Absorptionsgefäß über. Aus der Vorlage spült man die Natronlauge mit CO_2-freiem Wasser bis zum Gesamtvolumen von ca. 100 ml in einen 300-ml-Erlenmeyer-Kolben über, gibt 6 Tropfen 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit n Salzsäure zunächst auf den blaßrosa Farbton einer Vergleichslösung, die 1 g Natriumbicarbonat und 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung in 120 ml Wasser enthält. Dabei gehen überschüssiges NaOH in NaCl und Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ + NaCl über. Da letztere Reaktion nicht momentan verläuft, wartet man gegen Ende nach jedem HCl-Zusatz einen Augenblick, um nicht überzutitrieren. Schließlich titriert man das Bicarbonat gegen Methylorange. Nur dieser letzte Verbrauch an n Salzsäure muß genau gemessen werden. Von ihm subtrahiert man den auf gleiche Weise bestimmten Leerwert der Natronlauge (zur Berücksichtigung ihres eigenen Carbonatgehaltes) und erhält durch Multiplikation der Milliliter n Salzsäure mit 0,09 den Prozentgehalt an vergärbarem Zucker. F. Neumann.

Über Untersuchungsmethoden von Dextrin, die von der Arbeitsgemeinschaft „Dextrin" im Jahre 1944 ausgearbeitet wurden, berichtet O. Wolff[3].

Wassergehaltsbestimmung. 5 g Dextrin werden in einem Wägeglas von 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe bei Schiedsanalysen 4 Std bei 105°, bei Betriebsanalysen 1 Std bei 110—115° getrocknet.

Kaltwasserlöslichkeit (KWL) von Weißdextrin. Eine 10 g Trockensubstanz enthaltende Probe wird in einer tarierten Schliffstopfenflasche mit 20—30 ml destilliertem Wasser von 12—15° mit einem Glasstab knotenfrei verrührt, mit 50 ml Wasser verdünnt, mit weiterem Wasser auf einen Gesamtinhalt von 100 g gebracht,

[1] Gig. i. San. (Hygiene und Sanitätswesen) H. **10,** 30 (1950) [Russisch].
[2] Angew. Chem. **62,** 362 (1950).
[3] Stärke **2,** 273 (1950).

nach dem Verschließen 20 sec kräftig durchgeschüttelt und 30 min in ein Wasserbad von 20° unter mehrfachem Schütteln gestellt. Danach filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter, wobei die ersten 10 ml auf das Filter zurückzugeben sind, und bestimmt vom Filtrat entweder a) den Trockensubstanzgehalt durch Eindampfen von gewogenen 5 ml und Trocknen des Rückstandes, 2 Std bei 110°, oder b) die Dichte bei 20° (Pyknometer oder Mohrsche Waage), oder c) den Brechungsindex n_D^{20}. Die KWL entnimmt man dann einer von F. Höppler ausgearbeiteten und im Original wiedergegebenen Tabelle. — In derselben Veröffentlichung ist noch eine etwas abweichende Arbeitsweise von Müller-Mangold mitgeteilt: Es wird eine 5%ige Aufschlämmung der Handelsware hergestellt und davon die Gesamttrockensubstanz und die Filtrattrockensubstanz ermittelt, aus denen sich die KWL berechnen läßt. Für schnelle Betriebsuntersuchungen wird die aräometrische Bestimmung der Dichte einer 10%igen Suspension mit einer Balling-Spindel empfohlen.

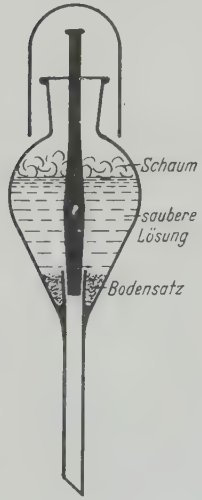


Abb. 1. Scheidetrichter zur Dextrinuntersuchung.

KWL von Gelbdextrin (nach F. Höppler). Eine 5 g Trockensubstanz enthaltende Menge Gelbdextrin wird mit 5 ml Methanol durchfeuchtet, mit 50 ml Wasser von 15—17° vermischt, in einen 100 ml-Meßkolben mit Wasser übergespült und aufgefüllt und 10 min bei 20° unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen. 10 ml der aufgeschüttelten Suspension pipettiert man in ein graduiertes Zentrifugenglas und zentrifugiert 5 min mit 1500—3000 Umdrehungen pro Minute. Nach der Schichthöhe des Unlöslichen ist die Skala in Prozent KWL eingeteilt.

Viscosität von Gelbdextrin. Man stellt 100 g genau 40% Trockensubstanz enthaltende Dextrinlösung her, wobei man 5 min bei 65—68° rührt, abkühlt, verdunstetes Wasser ersetzt und in einen 150 ml-Scheidetrichter nebenstehender Form überfüllt. Nach dem Absetzen des Ungelösten und Aufsteigen des Schaums läßt man durch Anheben des Stabes die saubere und klare Lösung in ein Höppler-Viscosimeter fließen, mißt bei 20° die Fallzeit der Kugel und entnimmt aus der Eichtabelle die Viscosität in Centipoise. F. Neumann.

Die p_H-Messung bei sogenannten Kaltwellflüssigkeiten behandelt H. Freytag[1] an Hand eigener Vergleichsbestimmungen. Angeknüpft wird an Beobachtungen von F. Reimers[2], wonach Lyphanpapiere unrichtige Ergebnisse liefern können. Messungen des Verfassers belegen dies für den Fall ammoniakalischer Ammoniumthioglykolatlösungen (Kaltwellpräparate), deren Untersuchung an sich schon gewisse Schwierigkeiten bietet (z. B. Ausbluten des Indicatorfarbstoffes, Ammoniakverflüchtigung, chemische Veränderung des Farbstoffs durch das Thioglykolat). Die Lyphanpapiere können beim Lagern je nach verschiedenen Bedingungen ihre Empfindlichkeit ändern. Verläßliche p_H-Messungen bei Kaltwellpräparaten sind nur mit geeichten Glaselektroden durchführbar, besonders bei Prüfung des in der Deutschen Bundesrepublik gesetzlich vorgeschriebenen p_H-Wertes 9,5.

H. Freytag.

[1] Z. Lebensmittelunters. **92**, 30 (1951).
[2] Dansk Tidsskr. Farmac. **17**, 33 (1943).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine neue Bestimmung des Cholins nach J. COTTE und E. KAHANE[1] beruht auf seiner alkalischen Oxydation, bei der sich Trimethylamin bildet, das titriert wird. Diese Methode besitzt verschiedene Vorzüge gegenüber bisherigen Verfahren. Zur Durchführung der Bestimmung dient der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat. In A führt man 10 ml 40—50%ige Natronlauge ein und leitet unter leichtem Erhitzen Wasserdampf zur Entfernung von Ammoniakspuren durch. Man unterbricht das Erhitzen und gibt nun bei A die Cholin enthaltende Einwaage hinein. Gleichzeitig füllt man das Vorratsgefäß B mit 0,5—1,0%iger $KMnO_4$-Lösung. Hierauf beginnt man erneut mit dem Erhitzen. Sobald die Luft verdrängt ist, läßt man die $KMnO_4$-Lösung so zutropfen, daß der Kolbeninhalt niemals einen Permanganat-Überschuß aufweist. Dem Destillat setzt man 0,01 n Säure im Überschuß zu; als Indicator benutzt man Methylrot und Bromkresolgrün. Die Destillation verläuft, da sie von der Geschwindigkeit der $KMnO_4$-Zugabe abhängig ist, nur langsam. Bleibt der Kolbeninhalt grün, so unterbricht man die $KMnO_4$-Zugabe und setzt einige Augenblicke die Destillation fort. Eine Bestimmung dauert etwa 15—20 min. 1 ml 0,01 n H_2SO_4 entspricht 1,395 mg Cholinhydrochlorid bzw. 1,04 mg Cholin. Handelt es sich um reine Cholinlösungen, so fügt man nach der NaOH-Zugabe wenigstens 20 mg Tetrathionat ($J + Na_2S_2O_3$) je mg Cholinhydrochlorid zu.

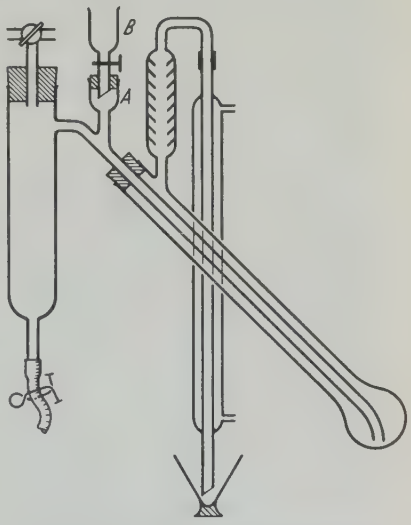


Abb. 1. Apparat zur Cholinbestimmung nach COTTE und KAHANE.

Schwefelsäure- und Essigsäureester des Cholins können wie reines Cholin (in Gegenwart von Tetrathionat) bestimmt werden. Der Phosphorsäureester wird dagegen nicht oxydiert. Von anderen Oxydationsmitteln (NaOCl, NaOBr, NaOJ, H_2O_2 und K-persulfat) scheint sich nur das K-persulfat zu bewähren, das sich ähnlich dem $KMnO_4$ verhält. Besondere Vorteile dürfte es bei der Zersetzung biologischen Materials bieten, was später noch von den Verfassern untersucht werden wird.

Oxydation anderer Basen: Betain wird weder bei saurer noch bei alkalischer Reaktion oxydiert. *Neurin* hingegen liefert Trimethylamin sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Oxydation mit $KMnO_4$. Die Konzentration der Natronlauge muß aber 40—50% betragen und die Oxydation verläuft auch dann langsamer als bei Cholin. *Trimethylamin* und *Tetramethylammoniumhydroxyd* werden von alkalischer $KMnO_4$-Lösung nicht angegriffen. *β-Methylcholin* als Hydrochlorid wird bei der für die Cholinbestimmung erforderlichen NaOH-Konzentration fast gar nicht zersetzt. Destillierbare Basen treten erst bei Anwendung stark konzentrierter Lauge auf. Unter solchen Bedingungen und in Gegenwart des erforderlichen Überschusses an $KMnO_4$ wird das Trimethylamin teilweise zersetzt.

Trennung des Trimethylamins von anderen flüchtigen Basen: Die neben Trimethylamin Ammoniak und primäre und sekundäre Amine enthaltende neutrale

[1] Bull. Soc. chim. France **1950**, 639.

oder schwach saure Lösung (etwa 20 ml) wird in einer in Eisbad befindlichen Waschflasche mit 10—40 ml 40%igem Formol und 20—50 ml konz. Natronlauge versetzt. Dann saugt man bei 15—20 cm Wassersäule Luft durch. Das Trimethylamin wird in einem mit 2 ml 50%iger Schwefelsäure beschickten Absorptionsgefäß aufgefangen. Nach 1—6 Std je nach Menge Flüssigkeit, NaOH-Konzentration und Luftdrucksauggeschwindigkeit ist die Trennung beendet. Zur Bestimmung destilliert man das Trimethylamin aus der mit Natronlauge (NH_3- frei!) alkalisch gemachten Absorptionsflüssigkeit im Gerät von PARNAS-WAGNER in 5 ml einer Lösung, die im Liter 10 g Borsäure, 200 ml Alkohol, 10 ml Mischindikator und soviel Lauge enthält, daß sie rosa gefärbt ist. Die Destillation währt etwa 7—8 min. Das Destillat (etwa 30 ml) titriert man mit 0,01 n Schwefelsäure gegen eine Vergleichslösung aus 5 ml Borsäurelösung mit Indicator, der 20 ml Acetatpuffer (60 g Essigsäure und 136 g $CH_3 \cdot COONa \cdot 3H_2O$ im Liter) und Lauge bis zur gewünschten Färbung zugesetzt werden, worauf man auf 30 ml verdünnt. Die Lösung ist 8—10 Tage haltbar. 1 mg Trimethylamin läßt sich mit $\pm 2\%$ Genauigkeit auf diese Weise wiedergewinnen.

Cholinbestimmung in biologischem Material: Die biologische Substanz wird nach G. DUGET und E. KAHANE[1] aufgeschlossen. Für wasserarme Proben erfolgt der Aufschluß mit 10 ml HNO_3 (D. 1,33) und 20 ml Wasser je g Probe, für wasserreiche Substanzen in 5 ml HNO_3 und 10 ml Wasser je g Probe. Nach dem Abkühlen filtriert man von den abgeschiedenen Fettsäuren ab, ergänzt das Filtrat auf 50 ml und bringt 25 ml hiervon in das Destillationsgerät. Man erhitzt zunächst unter Einleiten von Wasserdampf und Beibehaltung des Flüssigkeitsvolumens, bis kein Ammoniak mehr übergeht. Sodann beginnt man, wie beschrieben, unter tropfenweiser Zugabe einer 1%igen $KMnO_4$-Lösung, zu destillieren, bis die grüne Färbung der Lösung sich nicht mehr ändert. Je nach Art der Flüssigkeit erhält man binnen 10—45 min etwa 250 ml Destillat. Dieses wird auf dem Wasserbade bis auf 15 bis 20 ml eingeengt. Mit dieser Menge führt man, wie oben mitgeteilt, die Trennung aus; man versetzt mit 30 ml 40%igem Formol und 50 ml konz. NaOH. Das Durchleiten von Luft wird auf 1,5 Std ausgedehnt. H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Cholin in biologischem Material erfolgt nach V. I. TRUSOV[2] durch Fällung mit Reineckatlösung und anschließender Titration von Chrom im Niederschlag mit Thiosulfat. Die Oxydation von Chrom erfolgt entweder durch Kochen der Lösung mit Kaliumbromat und anschließender Zersetzung des Bromatüberschusses mit Salzsäure in Anwesenheit von Ammoniumsulfat, oder mit H_2O_2 unter Zerstörung des Peroxydüberschusses durch Kochen mit Nickelnitrat. 1 Mol Reineckat entspricht 1 Mol Cholin, demnach ist 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung 4,03 mg Cholin äquivalent. — Das zu untersuchende Material mit einem Cholingehalt von 5—10 mg wird mit 30 ml Alkohol 3 Std unter Rückfluß gekocht, die Lösung filtriert und der Rückstand 3mal mit je 30 ml absol. Alkohol heiß extrahiert. Die alkoholischen Auszüge werden vereint und im CO_2-Strom eingeengt. Der Rückstand wird mit 50 ml gesättigter Bariumhydroxydlösung 2 Std auf siedendem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Hydroxyd mit Essigsäure neutralisiert, die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 10—20 ml Cholinlösung werden mit 5 ml 2%iger methylalkoholischer Reineckatlösung versetzt und zur Ausscheidung des Cholinreineckats einige Stunden bei 3—5° gehalten. Der Niederschlag wird durch ein Asbestfilter filtriert, 4mal mit Eiswasser gewaschen und mit heißem Wasser auf dem Filter gelöst. Die erhaltene Lösung (etwa 100 ml) wird mit 3 ml konz. Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 0,5 g Kaliumbromat 15 min gekocht. Man gibt danach 5 ml 1,0 n Salz-

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **28**, 794 (1946).

[2] Biochimija **15**, 496 (1950) [Russisch].

säure und 4 g Ammoniumsulfat zu und kocht 25—30 min zur Zersetzung des Bromats. Zur Entfernung des Broms wird durch die Lösung CO_2 geleitet. Nach Abkühlen der Lösung wird 1 g KJ zugegeben und mit 0,1 oder 0,05 n Thiosulfatlösung titriert. — Die Methode wurde angewandt zur Cholinbestimmung in *Hühnereigelb, Störlaich und Heringsfleisch.* A. Trofimow.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Schwefelmengen in Pflanzeninhaltsstoffen und in anderem biologischen Material wurde von H. Roth[1] ein bis auf μg-Werte genaues Verfahren ausgearbeitet. Der Aufschluß erfolgt je nach der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials entweder im Mikrobombenrohr oder durch Verbrennung in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche („Flaschenmethode"). Das erhaltene Sulfat wird hierauf nach I. St. Lorant[2] zu Schwefelwasserstoff reduziert, in Methylenblau übergeführt und photometrisch bestimmt. Die zur Verwendung kommenden Chemikalien und das Wasser müssen möglichst schwefelfrei sein.

A. Mikrobombenrohr. Die Einwaage wird trocken in das Rohr gebracht, Flüssigkeiten werden im Rohr eingedampft. Freie Salzsäure muß erst mit Ammoniak neutralisiert werden. Nach Zugabe von 1 mg Kaliumbicarbonat und 0,3 ml Salpetersäure wird das Rohr zugeschmolzen und 6 Std auf 300° erhitzt. Nach Öffnen des Rohrs spült man den Inhalt mit 15—20 ml 90%igem wäßrigem Methanol quantitativ in das 50 ml fassende Reduktionskölbchen und bringt ihn auf dem Wasserbad zur Trockene. Nach Wiederauflösen mit 6—7 ml Wasser versetzt man mit 4 Tropfen gesättigter $MgCl_2$-Lösung und 200 mg Arndscher Legierung und bringt unter Luftzustrom zur Trockene, ebenso nach Wiederaufnahme mit 1 ml 85%iger Ameisensäure.

B. Flaschenmethode. Feste 500 mg-Proben wägt man in einem Porzellantiegel von 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe ein, der bereits 100 mg Eschka-Mischung (2 Teile MgO und 1 Teil Na_2CO_3) enthält, und überschichtet mit weiteren 50 mg Eschka-Mischung. Sauerstoffarme Proben mischt man mit der 1—2fachen Menge Zucker. Von Lösungen pipettiert man in den Tiegel 1—5 ml ein, trocknet bei 60° im Trockenschrank zusammen mit einem zusammengeknüllten Filterpapierstück von 10 cm². Zur Verbrennung des trockenen Tiegelinhalts bereitet man eine weithalsige Zweiliterflasche mit Schliffstopfen vor, deren Wandung (ohne Hals und Stopfen) man mit 10 ml 6%iger Natronlauge benetzt und in die man 2 min lang Sauerstoff eingeleitet hat. Nun entzündet man einen in den Tiegelinhalt eingelegten Streifen Salpeterpapier, bringt den Tiegel mit langer Tiegelzange auf den Flaschenboden und verschließt die Flasche sofort wieder. Der Verbrennungsvorgang dauert 3—5 min. Man läßt über Nacht bis zum Verschwinden des weißen Verbrennungsrauches stehen. Am Morgen nimmt man den Tiegel mit der Zange heraus und spritzt ihn über der Flasche mit Wasser ab. Den Tiegelinhalt löst man nach Verreiben mit 5—10 mg Natriumperoxyd und 1 ml Wasser auf einer Heizplatte und spült die Lösung mit Wasser in eine Porzellanschale. Rückstände in der Flasche und im Tiegel werden mit 15 ml Salzsäure gelöst. Die vereinigte Flüssigkeitsmenge filtriert man in einen 100 ml- oder 250 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser auf. Einen entsprechenden Anteil bringt man in das Reduzierkölbchen (Abb. 1, S. 240).

Zur Prüfung der Apparatur wird täglich eine Testanalyse ausgeführt. Dazu beschickt man das Reduzierkölbchen mit einer Kaliumsulfat-Standardlösung, die in 2 ml etwa 30 μg Schwefel enthält. Nach Anschluß an die vom Verfasser etwas modifizierte Lorant-Apparatur (Abb. 1) bringt man die mit 20 ml Absorptionslösung (500 g Zinkacetat, 100 g Natriumacetat und 0,5 g Natriumchlorid in 10 l

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 379 (1951).

[2] Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vgl. diese Z. **81**, 150 (1930).

Wasser) beschickte Vorlage unter das bis auf den Boden reichende Einleitungsrohr und leitet in rascher Blasenfolge Wasserstoff ein. Nach 2 min unterbricht man den Gasstrom und gibt in die graduierte Meßröhre 2 ml des Reduktionsgemisches (100 ml Jodwasserstoff, 75 ml 85%ige Ameisensäure und 1 g Kaliumhypophosphit in 500 ml Lösung), das mit dem wiederangestellten Gasstrom in das Kölbchen gedrückt wird. Bei angestelltem Rückflußkühler erwärmt man das Kölbchen mit kleiner Flamme 15 min lang nach Beginn des Siedens und fängt in Absorptionslösung auf. Zur Methylenblaubildung fügt man zur gekühlten Vorlage einschließlich des abgenommenen Endes der Einleiteröhre 7,5 ml Reagenslösung (1 g Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat mit 100 ml Wasser aufgeschlämmt, unter Kühlung mit 400 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 2 l aufgefüllt) und nach Umschwenken 2 ml Eisenalaunlösung (25 g Ferriammoniumsulfat mit 5 ml konz. Schwefelsäure und Wasser zu 200 ml aufgefüllt). Die Farbe wird nach 15 min beständig, man liest die Extinktion im Stufenphotometer mit Zeissfilter S 66 bei Benutzung von 1 cm-Küvette gegen Wasser ab. In gleicher Weise werden die beim Aufschluß im Bombenrohr oder in der Flasche erhaltenen Lösungen untersucht.

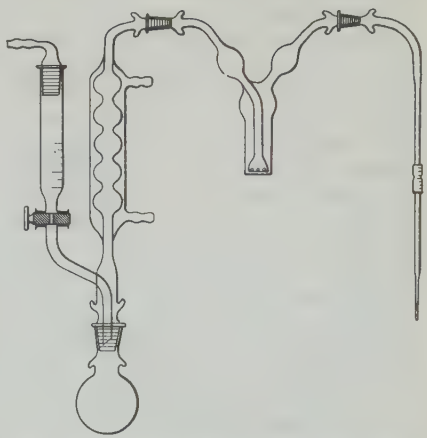


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Ultramikromengen Schwefel nach Roth.

H. Zellner.

Eine einfache spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Acetaldehyd in Blut beschreiben Th. N. Burbridge, Ch. H. Hine und A. F. Schick[1]. Man läßt den Acetaldehyd aus enteiweißtem Blut in einer Conway-Kammer in eine Semicarbazidlösung diffundieren und bestimmt das entstandene Semicarbazon spektrophotometrisch bei 224 mμ. Die Bildung von Acetaldehydsemicarbazon verläuft nach Conant optimal bei p_H 7. Die mit gemessenen Acetaldehydmengen aufgestellte Eichkurve verläuft von 0,3—4,5 μg linear. Zur Ausführung werden Conway-Kammern von 7,5 cm äußerem Durchmesser mit einer inneren Kammer von 3 cm Durchmesser gebraucht. In diese kommen 3 ml einer gepufferten Semicarbazidlösung, in den äußeren Teil kommen 2 ml $^2/_3$ n Schwefelsäure und ebensoviel 10%ige Natriumwolframatlösung. Dann gibt man 2 ml frisches gut geschütteltes Blut zu, bedeckt sofort die Kammer, mischt die Wolframsäure vorsichtig mit dem Blut und läßt 90 min bei 28—30° stehen. Nach dieser Zeit entnimmt man die Flüssigkeit der inneren Kammer, füllt sie auf 10 ml in Maßkolben auf und bestimmt die Extinktion bei 224 mμ. Zum Blut zugesetzter Acetaldehyd wird mit einem Fehler von $\pm$ 1,5% wiedergefunden. Die Semicarbazone von Acetaldehyd sind 1 Std beständig. Nach 2 Std nimmt die Extinktion um 5,2%, nach 4 Std um 9% ab. Die Semicarbazidlösung wird hergestellt durch Lösen von 0,0067 m Semicarbazidhydrochlorid in 0,1 m Phosphatpuffer p_H 7. K. Hinsberg.

[1] J. Labor. a. Clin. Med. **35**, 983 (1950).

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München, Abteilung für Vitaminforschung und -prüfung.

Zur Methodik der chemischen Vitamin A- und D-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden.

I. Allgemeines und Methodik mit Antimonpentachlorid.

Von

JOHANNES BRÜGGEMANN, WALTHER KRAUSS und JÜRGEN TIEWS.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. Dezember 1951.)

Es wurde vielfach versucht, die chemische Bestimmung der Vitamine A und D, namentlich mit Antimonchlorid, empfindlicher und die Durchführung der Reaktion einfacher und zweckmäßiger zu gestalten. Die zahlreichen Abarten, die bekannt wurden, brachten jedoch keinen wesentlichen Fortschritt[1].

Gewisse Aussicht auf Erfolge in dieser Richtung konnte aber erwartet werden, wenn erweiterte und vertiefte Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus der genannten Vitamine mit Metallhalogeniden vorliegen. Als Ergebnisse derartiger Untersuchungen konnten wir vor kurzem zeigen[2], daß bei der üblichen Bestimmung der Vitamine A und D nach CARR-PRICE[3] und BROCKMANN-CHEN[4] nicht, wie bisher angenommen, $SbCl_3$ sondern $SbCl_5$ reagieren muß und tatsächlich reagiert. Hierdurch wird es im Gegensatz zur bisherigen Methodik möglich, mit Reagensvolumina auszukommen, die gegenüber dem Testvolumen zu vernachlässigen sind. Damit tritt bei der photometrischen Messung keine Verdünnung der Testlösung ein, wodurch eine Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden kann.

Bei Vitamin A wird bekanntlich die Durchführung der Reaktion im Gegensatz zu Vitamin D und β-Carotin durch die schnelle Bildung des Komplexes im Verein mit einer schnellen Weiterreaktion empfindlich erschwert. Das sogenannte Farbmaximum, das nach 5—10 sec gemessen werden soll, resultiert aus Bildung und Zerfall und wird im wesentlichen beeinflußt durch die Durchmischungsvorgänge der beiden Lösungen, wobei die üblichen, schwer zu ermittelnden Fehlermöglichkeiten auftreten. Zur Abhilfe sind einige technische Maßnahmen vorgeschlagen worden, die aber nicht als ideal oder zweckmäßig bezeichnet werden können[5].

Um bei der Vitamin A-Bestimmung die schwierige Erfassung des sogenannten Farbmaximums zu umgehen, ist man dazu übergegangen, die Messung zu einem späteren Zeitpunkte durchzuführen. B. P. MÜLLER[6]

wie auch Meunier[7] messen erst 45 bzw. 60 sec nach Zusammengeben der Lösung. Sie verzichten dabei bewußt auf eine hohe Extinktion. Die Meßzeit muß genau eingehalten werden, da der Abklingvorgang auch hier noch eine beträchtliche Geschwindigkeit besitzt. Außerdem erhält man eine Eichkurve, die bei höheren Vitamin A-Konzentrationen gegen die Zeitachse als Folge des nicht nach erster Ordnung verlaufenden Abklingvorganges geneigt ist. Wir haben an anderer Stelle den Einfluß des Abklingvorganges auf diese Abweichungen von der geraden Linie gezeigt[2]. Da dieser aber bei nicht genauester Einhaltung aller Versuchsbedingungen stark durch Zufälligkeiten beeinflußt werden kann, ersieht man, wie schwierig es ist, wirklich reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen, von denen der Temperaturkoeffizient des Abklingvorganges, der sich auf die Eichkurve auswirkt, noch der geringste und am leichtesten zu erfassende ist. B. P. Müller[6] ermittelt ihn zwischen 20 und 25° C zu etwa 1% je Grad Celsius.

Ganz allgemein ist nach Meunier[8] die Farbbildung eine Folge mesomerer Ionen, die bei Vitamin A im Gegensatz zu Vitamin D und β-Carotin mit beträchtlicher Geschwindigkeit weiterreagieren, wobei eine Verringerung der Extinktion eintritt. Wir haben an anderer Stelle[2] schon einiges über diese Vorgänge gesagt, so daß hier darauf verzichtet werden kann.

Im Verlaufe des Abklingvorganges tritt nun nicht nur eine Verringerung der Extinktion, sondern gleichzeitig eine Verschiebung des Extinktionsmaximus nach kleineren Wellenlängen ein, was auf eine Verringerung der an der Farbbildung teilnehmenden konjugierten Doppelbindungen schließen läßt. Von Meunier[8] und ebenso von Troitzky[17] wurde gezeigt, daß zwischen der Lage des Extinktionsmaximus und der Zahl der konjugierten Doppelbindungen bei Antimonchloridkomplexen aus der Vitamin A-Gruppe Proportionalität besteht.

Die Geschwindigkeit des Abklingvorganges wird, wie wir zeigen konnten[2], durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beeinflußt, indem mit steigender „DK" die Geschwindigkeit größer wird, wie es der ionale Charakter der Reaktionen erfordert.

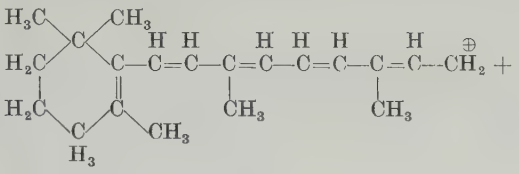
Die Glycerin-dichlorhydrin-Methode nach Sobel und Werbin[9] dürfte durch einen solchen Abklingvorgang zu deuten sein, der zu einem bei 550 mμ absorbierenden, relativ beständigen Zustand führt. Es gelang uns, ähnliche Zustände auch mit Aethylendichlorid zu erhalten. Der molekulare Extinktionskoeffizient, bezogen auf Vitamin A-Alkohol, ergibt sich zu $0{,}37 \times 10^5$ l Mol^{-1} cm^{-1} gegenüber $1{,}28 \times 10^5$ l Mol^{-1} cm^{-1} für die blaue Farbverbindung. Bei der Glycerin-dichlorhydrin-Reaktion dürfte es sich nicht um eine Reaktion mit einem bei der Destillation mit $SbCl_3$ aktivierten Glycerin-dichlorhydrin handeln, sondern um eine Reaktion mit $SbCl_5$. Bei der Vakuumdestillation kann $SbCl_5$, das nach unseren Untersuchungen[2] $SbCl_3$ in geringerer Menge begleitet, in dem Destillat angereichert werden, wodurch die Reaktion hervorgerufen wird.

Eine Verbesserung der Vitamin A-Reaktion würde weitgehend darauf hinauslaufen, diesen Abklingvorgang zu verlangsamen oder die Extinktion des Komplexes zu erhöhen.

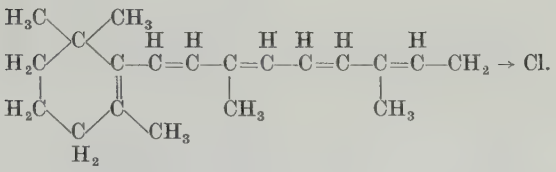
Diemair und Manderscheid[10] haben versucht, bei Vitamin D, das an und für sich in seinen Metallhalogenidkomplexen recht beständig ist, eine Weiterreaktion durch Zugabe von Guajacol zu inhibieren. Die Verwendung von Guajacol oder

Phenolen usw. bei Inhibierung der Weiterreaktionen des Vitamin A-Kations erscheint nicht erfolgversprechend, wie es auch im Falle des Vitamin D fraglich ist, ob Guajacol tatsächlich inhibiert. Seine Verwendung führt zu einer Verminderung des Extinktionskoeffizienten, der sich aus Angaben der Autoren zu $7{,}5 \times 10^3$ l Mol^{-1} cm^{-1} errechnen läßt. Eigene Versuche ergaben einen Wert von $5{,}5 \times 10^3$ l $Mol^{-1} cm^{-1}$. Ionenreaktionen werden durch Phenole usw., die als Radikalketten abbrechend bekannt sind, nicht beeinflußt. Sie könnten inhibiert werden durch Anionen wie Cl^-, SO_4^{--} usw.[11], die eine stabile homöopolare Bindung mit dem Kation eingehen können, z. B.

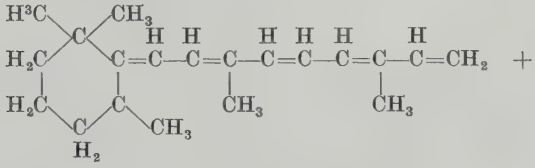
(1)



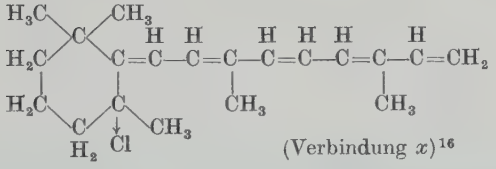
$+ Cl^- \rightarrow$



(2)



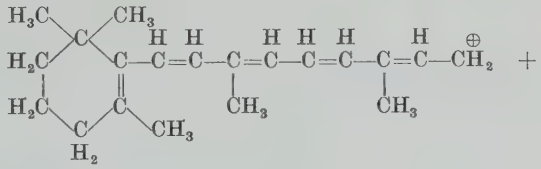
$+ Cl^- \rightarrow$



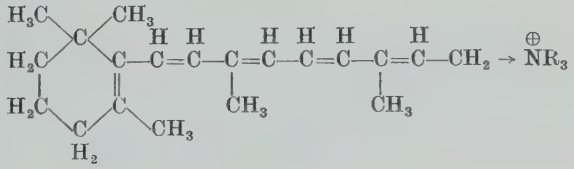
(Verbindung x)[16]

Ebenso könnten auch sekundäre und tertiäre Amine[12] herangezogen werden, die ein stabiles Ammoniumion bilden, z. B.

(3)



$+ NR_3 \rightarrow$



Bei letzteren ist aber bei Verwendung von Metallhalogeniden zu prüfen, ob diese nicht mit dem Amin unter Farbbildung reagieren. Auf jeden Fall scheint eine hohe Konzentration von Amin, wie es Nassi[13] verwendet (40% Penylendiamin in Chloroform), bei der Bestimmung von Vitamin A mit $FeCl_3$ bedenklich.

Weiterhin kann man versuchen, andere Metallhalogenide zu verwenden, bei denen das Ionenvolumen des Metalls kleiner als das des Sb ist, z. B. BF_3, BCl_3, $FeCl_3$.

Prinzipiell wäre auch die Verwendung eines Lösungsmittels mit kleinerer „DK" als die des Chloroforms zur Inhibierung denkbar. Wie wir aber schon an anderer Stelle ausführten, schlugen Versuche mit Hexan, Heptan, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff fehl, weil der Farbkomplex in Lösungsmitteln mit kleiner „DK" nur teilweise löslich ist.

Eine Erhöhung der Extinktion des molaren Extinktionskoeffizienten scheint nicht möglich zu sein, da die Ionen als farbgebende Gebilde angenommen werden müssen. Lediglich durch Einlagerung farbvertiefender Gruppen wäre ein Effekt zu erwarten. Allein durch die Änderung des Metallhalogenids ist eine Verstärkung wenig wahrscheinlich.

Für Vitamin D und β-Carotin liegen die Verhältnisse wesentlich einfacher als beim Vitamin A, da ihre Farbzustände nicht oder nur in geringem Maße zu Weiterreaktionen fähig sind.

Eigene Versuche.

Grundlage der Methode.

Die Verwendung von $SbCl_5$ in Chloroform als Reagens auf die Vitamine A und D, wie es nach unseren Versuchen über die Beteiligung von $SbCl_5$ an der Komplexbildung[2] zweckmäßig wäre, scheitert an der Zersetzlichkeit solcher Lösungen, worauf auch Boekenstein[14] schon hingewiesen hat. Außerdem ist die Herstellung von reinem $SbCl_5$ umständlich und die Substanz leicht zersetzlich.

Wir haben daher versucht, ein Reagens zu verwenden, bei dem $SbCl_5$ stabilisiert vorliegt.

Löst man $SbCl_3$ in konzentrierter HCl und fügt $K_2Cr_2O_7$ hinzu, so wird nach Knop[15] $SbCl_5$ gebildet, das nach unseren Versuchen in der HCl-Lösung recht stabil ist. Von einem solchen Reagens sind nur 0,02—0,03 ml je ml Testlösung zur quantitativen Durchführung der Reaktion notwendig. Man erhält allerdings hierbei ein zweiphasisches System von Reagenströpfchen in Chloroform, es sei denn, man fügt noch eine geringe Menge Essigsäureanhydrid zur Aufhebung der Oberflächenspannung hinzu, wodurch sofort $SbCl_5$ in die Chloroformphase ausgeschwemmt wird. Unter diesen Bedingungen erhält man aber den sehr schnellen Abfall der Extinktion, der durch die Zugabe des Essigsäureanhydrids, das eine hohe „DK" besitzt, noch beschleunigt wird.

Wir haben daher im allgemeinen mit dem zweiphasischen System gearbeitet. Hierbei wird die Farbbildungsgeschwindigkeit wesentlich herabgesetzt, da die Reaktion nunmehr an der Grenzfläche der durch leichtes Schwenken des Reagensglases in der Flüssigkeit verteilten Tröpfchen

abläuft. Im allgemeinen ist das Maximum der Reaktion nach etwa 60 sec erreicht. In Abb. 1 ist der Farbbildungsvorgang für verschiedene Reagensvolumina und damit verschiedene Konzentrationen $SbCl_5$ je ml Testvolumen angegeben. Hierbei wurde allerdings $SbCl_5$ in HCl verwendet, da dessen Konzentration aus anderen Gründen bekannt sein sollte, was bei dem obigen Reagens nicht der Fall ist.

Da die angewendeten Reagensvolumina je 1 ml Testlösung sich wie 3 : 1,5 : 1 verhalten, wäre anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten der Farbbildung sich genau so verhielten. Dies ist nicht der Fall. Es ist jedoch zu bedenken, daß immer ein Teil des Reagenses an der Wand haftet und so seine Oberfläche teilweise der Reaktion entzogen ist. Diese Störung fällt um so mehr ins Gewicht, je kleiner das Reagensvolumen ist. Deutlich ist aber zu ersehen, daß eine Reaktion an der Grenzfläche vorliegt, bei der bis praktisch zum Maximum jeweils gleiche Mengen Vitamin A mit den an der Oberfläche der Reagenströpfchen befindlichen $SbCl_5$-Molekülen in der Zeiteinheit reagieren. Da wir im allgemeinen Reagensvolumina verwenden, die über dem in diesem Versuch angewandten liegen, ist zu schließen, daß die Reaktion nach $\approx$ 60 sec vollständig ist.

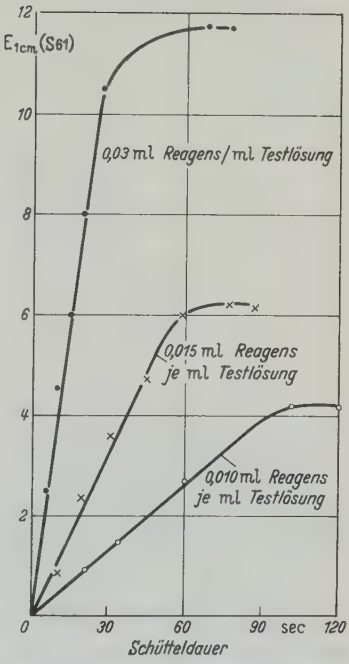


Abb. 1. Extinktion in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer im zweiphasischen System. Reagens: $SbCl_5$-HCl. [Vitamin A] > [$SbCl_5$].

Die so erhaltene Farblösung wird dekantiert, wobei die verbleibende HCl-Lösung weitgehend an den Wänden des Reagensglases haftet.

Eine solche Lösung zeigt nun im Pulfrich-Photometer praktisch keinen Abfall der Extinktion, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Die Extinktion liegt bei etwa 53% ihres Maximalwertes. Das bedeutet, daß einesteils ein gewisser Zerfall, zum anderen aber auch eine gewisse Stabilisierung des Komplexes eingetreten sein muß. Lediglich diesen Effekt als die Resultierende aus einer noch vorhandenen restlichen Bildung und einem Zerfall, die sich gerade balancieren, zu betrachten, erscheint sehr zweifelhaft, da eine Ausbalancierung über etwa 3 min fraglich ist. Eher dürfte an der Grenzfläche das Chlor-Ion eine stabilisierende Wirkung ausgeübt haben, indem eine Substanz gebildet wurde, die zur Weiterreaktion nicht fähig ist, jedoch mit $SbCl_5$ einen gefärbten Komplex bildet, etwa entsprechend

den Reaktionen I oder II. Es ist dabei anzunehmen, daß ein Teil der Vitamin A-Kationen zu Produkten umgewandelt wurde, die eine geringere Extinktion haben, daß aber ein beträchtlicher und reproduzierbarer Teil in die stabilisierten Produkte übergegangen ist, da es sonst unmöglich wäre, eine reproduzierbare Eichkurve zu erhalten.

In Gegenwart von $SbCl_5$ wird kein störender Effekt durch HCl beobachtet. Ebenso übt das in HCl enthaltene Wasser keinen Einfluß auf die Reaktion aus, da seine Verteilung stark zu Gunsten der HCl-Phase verschoben ist.

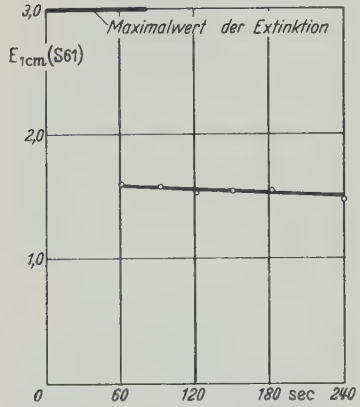


Abb. 2. Extinktion von Vitamin A mit Rgs I in Abhängigkeit von der Zeit. Testlösung: 38,5 µg Vitamin A-Acetat/ml Reaktionslösung. — Reaktionslösung: 1 ml Testlösung + 4 ml $CHCl_3$ + 0,02 ml Reagens. — Reagens: $SbCl_3$ + $K_2Cr_2O_7$ + HCl.

Schwemmt man durch Zusatz von Essigsäureanhydrid das $SbCl_5$ aus, so erhält man den üblichen Abklingvorgang. Das Chlor-Ion übt keine inhibierende Wirkung aus. Dies ist hier verständlich, wenn man bedenkt, daß wegen der kleinen „DK" des Chloroforms die Zahl der Chlor-Ionen in der Lösung nur sehr gering sein kann.

Herstellung des Reagenses.

In 50 ml rauchender Salzsäure (Dichte 1,19) werden nacheinander kleine Mengen von handelsüblichem krystallisierten, über H_2SO_4 getrockneten $SbCl_3$ so lange gegeben, bis die Dichte der Lösung den Wert 1,35 bis 1,36 erreicht hat, was man durch Dichtemessungen laufend kontrolliert. Im Ganzen werden etwa 13 g $SbCl_3$ benötigt. Zu dieser Lösung werden 2 g $K_2Cr_2O_7$ (p. a.) hinzugesetzt. Die rotbraune Farbe schlägt sofort in grün um. Hierbei können maximal etwa 6 g $SbCl_5$ entstehen. Dieses so hergestellte Reagens (Rgs. I) wird zweckmäßig in kleinen braunen Schliffflaschen im Dunkeln aufbewahrt. Es ist längere Zeit haltbar und kann gegebenenfalls durch Zugabe von $K_2Cr_2O_7$ regeneriert werden, da $SbCl_3$ im Überschuß vorhanden ist. Das Reagens ist sofort brauchbar. Es empfiehlt sich, von der Herstellung größerer Reagensmengen abzusehen, da der Verbrauch nur sehr gering ist (etwa 0,03 ml je Messung). Wir bereiten unser Reagens etwa alle 4 Monate neu.

Das zur Messung verwendete Chloroform (DAB 6) wird in üblicher Weise von Alkohol, Phosgen und Wasser befreit und über geglühtem Natriumsulfat aufbewahrt. Solches Chloroform kann allerdings höchstens 24 Std vorrätig gehalten werden. Nach dieser Zeit ist es prinzipiell zu verwerfen.

Ausführung der Reaktion und Aufstellung der Eichkurven bei Vitamin A und β-Carotin.

Jeweils 4 ml der oben hergestellten Testlösung werden im Reagensglas, das vollkommen trocken sein muß, mit 0,02—0,03 ml Reagens (Rgs I) versetzt und für 60 sec in der Hand geschwenkt. Der blaue Farbton entwickelt sich dann etwa von der 10. Sekunde ab und erreicht 60 sec nach Zusammengeben der Lösungen sein Maximum. Zu diesem Zeitpunkt wird das Reaktionsgemisch in die Meßküvette des PULFRICH-

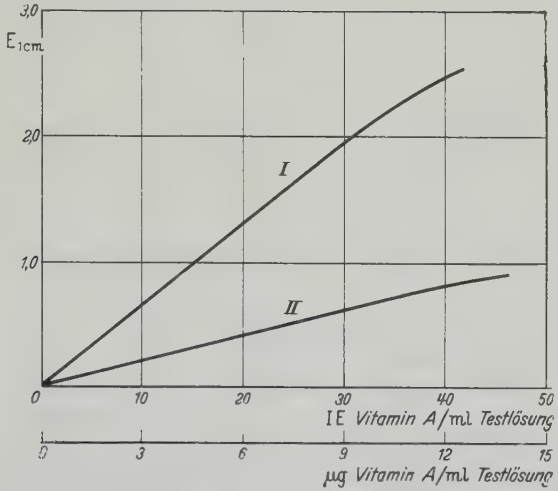


Abb. 3. Eichkurve für Vitamin A. PULFRICH-Photometer Filter S 61. Standard: 1. Vogan ($4{,}10^4$ IE Vitamin A/g). × 2. Vitamin A-acetat kryst. HOFMANN-LA ROCHE ($3{,}10^6$ IE Vitamin A/g). Kurve I. Reagens: $SbCl_3 + K_2Cr_2O_7 + HCl$ (Rgs I). — 4 ml Testlösung + 0,02 ml Rgs I. — Temp. 20° C. — Kurve II. CARR-PRICE-Reagens nach P. B. MÜLLER: 4 ml Reagens + 1 ml Testlösung. — Extinktionsmessung genau 45 sec nach Zusammengeben der Lösungen.

Photometers dekantiert und nach weiteren 30 sec die Extinktion bei Filter S 61 in geeigneter Schichtdicke gegen Chloroform in der Vergleichsküvette ermittelt. (Bei $E > 1$ verwendet man kleinere Schichtdicke).

Die Dichte von Rgs I ist so gewählt, daß die Reagenströpfchen an der Oberfläche der chloroformischen Testlösung schwimmen. Es muß vermieden werden, die Reaktionslösung durch zu kräftiges Schütteln zu einer schnelleren Farbentwicklung zu bringen, da leicht Emulsionen auftreten, die die spätere Extinktionsermittlung unsicher machen können. Beim vorsichtigen Dekantieren bleibt das Reagens fast quantitativ an den Reagensglaswandungen zurück und die Reaktionslösung zeigt im Strahlengang keinerlei Trübungseffekte.

Als Standard-Vitamin A wurde entweder Vogan oder Vitamin A-acetat verwendet und durch Einwaage werden entsprechende Konzentrationen der chloroformischen Ausgangslösungen hergestellt.

Die ermittelten Extinktionen werden in Abhängigkeit von der Vitamin A-Konzentration graphisch dargestellt (Eichkurve). Abb. 3 zeigt die von uns mit reiner Vitamin A-Testlösung erzielten Extinktionen im Vergleich zu den entsprechenden nach der bisher üblichen Carr-Price-Reaktion. Für die Aufstellung der Eichkurve wurde jede Extinktion als Mittelwert von jeweils 4 Einzelmessungen bestimmt.

Für Carotin ist die Ausführung entsprechend. Als Standardlösung wurden 10,0 mg reines β-Carotin (Merck), gelöst in 100 ml Chloroform,

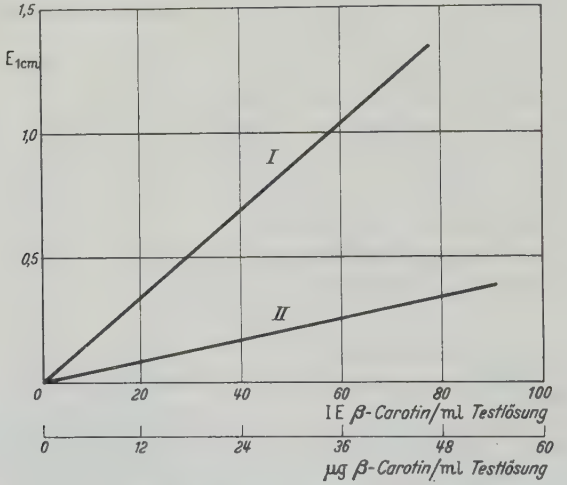


Abb. 4. Eichkurve für β-Carotin. Filter S 61. — Standard: β-Carotin (Merck). — Kurve I. 4 ml β-Carotinlösung in Chloroform + 0,03 ml Rgs I. — Messung nach 90 sec. — Kurve II. Carr-Price-Reagens nach P. B. Müller: 4 ml Carr-Price-Reagens + 1 ml β-Carotinlösung. — Ablesung nach 45 sec.

verwendet. Von diesem wurden entsprechende Verdünnungen zur Messung gebracht. Die aufgestellten Eichkurven sowohl mit Rgs I als auch mit Carr-Price-Reagens nach B. P. Müller sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Durchführung bei Vitamin D.

Wie wir schon an anderer Stelle ausführten[2], erhält man ganz allgemein, je nachdem ob man die Antimonchloridreaktion mit oder ohne Acetylchlorid durchführt, zwei verschiedene Extinktionswerte, von denen der ohne Acetylchlorid gemessene niedriger liegt. Wir vermuten, daß das $SbCl_5$ in Gegenwart von Acetylchlorid zunächst das Acetylkation CH_3CO^+ bildet, das seinerseits mit Vitamin D reagiert. Erst diese neue Verbindung bildet den zur Bestimmung verwendeten Farbkomplex. Die im folgenden beschriebene Methode verwendet daher genau wie B. P. Müller als Zusatz Acetylchlorid (p. A.), das frisch destilliert sein muß.

4 ml Testlösung werden mit 0,005 ml Rgs. I versetzt und vorsichtig mit 0,5 ml frischdestilliertem Acetylchlorid überschichtet. Durch langsames Schwenken läßt sich die an der Grenzfläche zwischen Chloroform und Acetylchlorid entwickelte gelborange Farbe über das ganze Reaktionsgemisch innerhalb von 30 sec verteilen. Zu diesem Zeitpunkt ist die maximale Färbung erreicht und das Reaktionsgemisch wird vorsichtig in die Meßküvette des Photometers dekantiert und die Extinktion nach weiteren 30 sec im Photometer bei Filter S 50 in geeigneter Schichtdicke

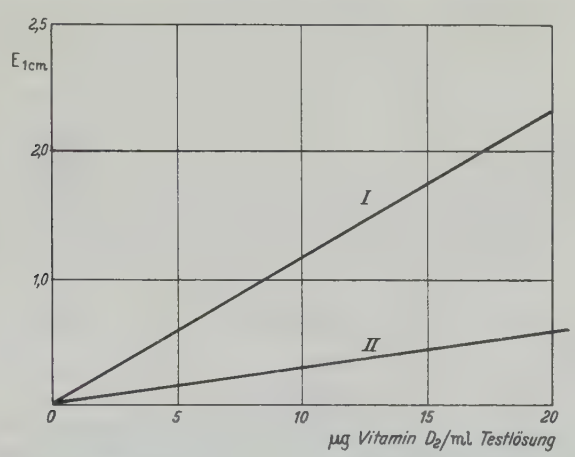


Abb. 5. Eichkurve für Vitamin D. Filter S 50. — Standard: kryst. Vitamin D_2. — Kurve I. 4 ml Testlösung + 0,005 ml Rgs I + 0,05 ml Acetylchlorid, 30 sec Schwenken. — Messung 60 sec nach Zusammengeben der Lösungen. — Temp. 20° C. — Kurve II. CARR-PRICE-Reagens nach P. B. MÜLLER: 4 ml Reagens 20 sec in Wasserbad auf 60° C erwärmt + 1 ml Testlösung. — Messung 30 sec nach Reaktionsbeginn.

gemessen. Die angegebenen Zeiten sind gemessen von dem Augenblick des Schüttelbeginnes.

Als Standard für Vitamin D wurde krystallisiertes Vitamin D_2 in chloroformischer Lösung verwendet.

Die Eichkurve wurde entsprechend, wie oben angegeben, aufgestellt. Auch hier darf die Lösung nicht durch Reagenströpfchen verunreinigt sein, was bei einiger Erfahrung vollkommen sicher zu vermeiden ist.

Abb. 5 zeigt die von uns ermittelte Eichkurve im Vergleich zu derjenigen, die man nach dem von B. P. MÜLLER[6] modifizierten BROCKMANN-CHEN-Verfahren erhält. Es wurden wieder Mittelwerte aus jeweils 4 Einzelmessungen verwendet.

Die Extinktion des Vitamin D-Komplexes ist über längere Zeiten beständig.

Bei allen von uns durchgeführten Reaktionen auf Vitamin A, β-Carotin und Vitamin D konnte zwischen 10 und 30° C kein Temperaturgang der Extinktion festgestellt werden.

Der Vorteil der hier vorgeschlagenen Methode liegt neben einer Ersparnis an Reagens und der geringen Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse vor allem in der durch die wesentliche Verringerung des Reagensvolumens bedingten Steigerung der Extinktion. Diese kann bis zum Fünffachen der Extinktion der Carr-Price-Reaktion betragen. Außerdem läßt sich die Verwendung von Kleinküvetten mit langem Durchstrahlungsweg ins Auge fassen, die wegen des schnellen Anfalls der Vitamin A-Extinktion bei den bisher üblichen Methoden nicht möglich war. Hierdurch kann im Ganzen die Empfindlichkeit der Reaktion auf das etwa 30—40fache der bisherigen Erfaßbarkeit gesteigert werden. Dies ist ein Vorteil, der gerade bei Messungen im biologischen Material mit seinen geringen Konzentrationen an Wirkstoffen nicht zu unterschätzen ist.

Es sei schon jetzt mitgeteilt, daß wir bei der Verwendung von $FeCl_3$ an Stelle von $SbCl_5$ eine weitere Stabilisierung des Farbkomplexes erreichen konnten, worauf wir schon kurz eingingen[2]. Über diese Versuche und die sich daraus ergebende Methodik werden wir in Kürze hier berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur.

[1] Vgl. F. Gstirner: Chemisch-Physikalische Vitamin-Bestimmungsmethoden. Stuttgart 1950. — H. Vogel, H. Knobloch: Chemie und Technik der Vitamine. Bd. 1. Stuttgart 1950. — [2] Brüggemann, Johs., W. Krauss, u. J. Tiews: erscheint in den Chemischen Berichten. — [3] Carr, F. H., u. E. A. Price: Biochem. J. **20**, 497 (1926); vgl. diese Z. **97**, 462 (1934). — [4] Brockmann, H., u. H. Chen: Z. Physiol. Chemie **241**, 104 (1936). — [5] Wodsak, W.: Pharmazie **4**, 370 (1949); vgl. auch diese Z. **133**, 388 (1951). — G. D. Vastagh: Arch. Pharmaz. **1941**, 52. — [6] Müller, P. B.: Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 1172 (1949); vgl. diese Z. **132**, 223 (1951). — [7] Meunier, P.: Bull. Soc. Chem. Biol. **20**, 861 (1938). — [8] Meunier, P., u. Mitarb.: C. R. Acad. Sci. **221**, 64 (1945). — Bull. Soc. chem. France Mém. (5) **13**, 73 (1946). — C. R. Acad. Sci. **216**, 907 (1943); **219**, 141 (1944). — [9] Sobel, A. E., u. H. Werbin: J. of Biol. Chem. **159**, 681 (1945). — [10] Diemair, W., u. G. Manderscheid: diese Z. **129**, 154, 254 (1949). — [11] George, J., H. Wechsler u. H. Mark: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3896 (1950). — [12] dieselben: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3891 (1950). — [13] Nassi: Bull. Soc. ital. biol. sperm. **15**, 1157 (1940). — [14] Boekestein, P. T.: Acta Brevia Ned. **12**, 89 (1942). — [15] Knop, J.: diese Z. **63**, 96 (1923). — [16] Meunier, P. und Mitarb.: Compt. rend. **226**, 128 (1948). — [17] Troitzky, G. W.: J. chem. Physik (russ.) **24**, 689 (1950).

Prof. Dr. Dr. Johannes Brüggemann, München, Veterinärstraße 6.

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Hamburg
(Direktor: Prof. Dr. J. Kühnau).

Eine einfache Methode zur colorimetrischen Bestimmung der B_{12}-Vitamine.

I. Mitteilung.

Von
H. C. Heinrich.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. Januar 1952.)

Seit der Isolierung des Vitamins B_{12} im Jahre 1948 durch die Arbeitskreise um Folkers (USA) und Lester Smith (England) ist eine große Zahl von biologischen, insbesondere mikrobiologischen Testen zur Bestimmung des neuen Vitamins entwickelt worden. Nach Jahren der kritischen Erprobung hat sich nun aber herausgestellt, daß — abgesehen von einer Ausnahme — fast alle diese Methoden sich durch eine mehr oder minder mangelnde Spezifität auszeichnen. Es sind insbesondere noch wenig erforschte Faktoren wie der „animal protein factor" (APF), der antithyreotoxische Faktor und die Kotfaktoren sowie die Desoxyriboside der Purin- und Pyrimidinbasen, die die B_{12}-Vitamine in den tierischen und mikrobiologischen Testen zu ersetzen vermögen. Auch die in vielen APF-Präparaten enthaltenen Antibiotika (Aureomycin) stören durch Beeinflussung der B_{12}-Biosynthese der Darmflora die biologische B_{12}-Bestimmung mit Mäusen, Ratten und Küken beträchtlich. Bei den mikrobiologischen Methoden mittels Lactobacillus-Arten beeinflußt das Oxydations-Reduktionspotential im Nährboden zudem die Bestimmung erheblich. So benötigt Lactobacillus lactis Dorner unter völlig oder teilweise anaeroben Bedingungen überhaupt kein B_{12} zum Wachstum, und bei Lactobacillus leichmanii kann Thymidin oder B_{12} durch Erniedrigung des Oxydations-Reduktionspotentials (Ausschluß von O_2 oder Zusatz reduzierender Stoffe wie Ascorbinsäure, Cystein, Glutathion, Thioäpfelsäure u. a. m.) ersetzt werden. Daher ist man schon seit einigen Jahren bemüht, eine spezifische chemische Methode zur quantitativen Testung der B_{12}-Vitamine zu entwickeln. In den Merckschen Forschungslaboratorien (Rahway, USA) wurde das aus dem B_{12} durch Säurehydrolyse leicht abspaltbare Cyanid bzw. Dimethylbenzimidazol (DMBI) zur Bestimmung des Vitamins benutzt[1, 3]. Die colorimetrische (Empfindlichkeit: 10 μg DMBI ungefähr gleich 92,5 μg B_{12}) bzw. fluorometrische (Empfindlichkeit: 0,01 μg DMBI ungefähr gleich 0,0925 μg

B_{12}) Bestimmung des DMBI wurde bisher nur mit reinen B_{12}-Lösungen durchgeführt und noch nicht auf biologisches Material angewendet. Die colorimetrische Bestimmung des aus dem B_{12} (Cyanokobalamin) photolytisch abgespaltenen Cyanids ließ sich dagegen bei einer Empfindlichkeit von 0,005 μg CN (ungefähr gleich 0,26 μg B_{12}) auch schon auf biologisches Material (Leberkonzentrate und mikrobiologische B_{12}-Konzentrate) anwenden. Neben umfangreichen Apparaturen sind für diese Methoden

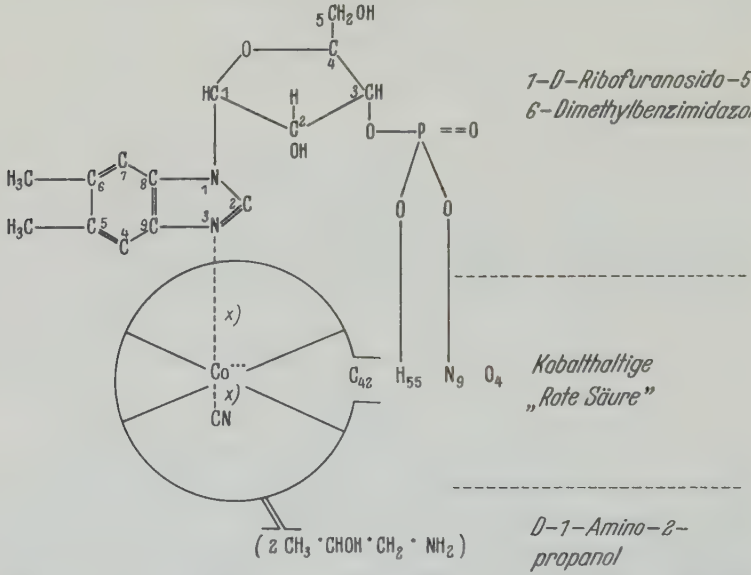


Abb. 1. Struktur der B_{12}-Vitamine (MG = 1350) und der „Roten Säure" (MG = 810). Substitution der CN-Gruppe am Kobalt durch OH: Hydroxokobalamin (B_{12a} = B_{12b}), durch NO: Nitrosocobalamin (B_{12c}); x): koordinative Bindungen.

aber in Deutschland zur Zeit kaum zu beschaffende Reagenzien notwendig. Ausgehend von der Farbintensität des Vitamins B_{12}, die alle bisher bekannten Kobaltverbindungen übertrifft, haben wir die rote Farbe der farbgebenden Komponente des B_{12}, der kobalthaltigen, sogenannten „Roten Säure" (vgl. Abb. 1) bzw. deren Verbindungen mit höheren aliphatischen Alkoholen, oder aber auch ihre Alkalisalze zur Entwicklung einer einfachen, spezifischen und ausreichend empfindlichen Schnellmethode der Vitamin B_{12}-Bestimmung benutzt.

Bestimmungsmethode.

Reagenzien:

1. Vitamin B_{12}-Standard: Etwa 0,9—1,2 mg krystallisiertes Vitamin B_{12} (Cyanokobalamin)* werden mit quarzdestilliertem Wasser im 20 ml-Meßkolben bis zur

* Herrn Dr. Dalmer (E. Merck, Darmstadt) danken wir für die freundliche Überlassung von Versuchsmengen krystallisierten Cyanokobalamins (B_{12}).

Marke aufgefüllt. Die Standardisierung erfolgt spektrophotometrisch bei 5510 Å gemäß einer Extinktion von 63 durch eine einprozentige B_{12}-Lösung bei 1 cm Küvetten-Schichtdicke. So hatte z. B. ein B_{12}-Standard (vgl. Abb. 3) bei 5510 Å ein $\varepsilon = 0{,}274$ im BECKMAN-Spektrophotometer. Nach $\frac{\varepsilon \cdot 10^4}{E^{1\%}_{1cm}} = C$ (μg/ml) ergab sich eine Konzentration $c = \frac{0{,}274 \cdot 10^4}{63} = 43{,}5$ μg B_{12}/ml. Gravimetrische Standardisierung von B_{12} kam nicht in Betracht, da unsere Mikrowaage bei Einwaagen von 900—1200 μg eine Fehlerbreite von $\pm$ 10% zeigte, die nicht tragbar war. Der eingestellte Vitamin B_{12}-Standard kann im Kühlraum bei + 2° C unter Stickstoff-Atmosphäre und vor Licht geschützt unbegrenzt lange aufbewahrt werden. Auch ohne diese Vorsichtsmaßnahme hatte sich ein B_{12}-Standard nach 4 Monaten nur um 5% verändert.

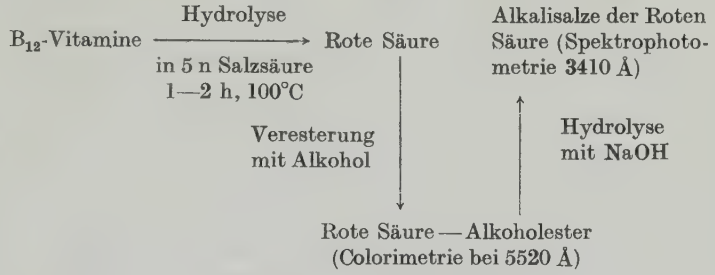


Abb. 2. Prinzip der colorimetrischen und spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung der B_{12}-Vitamine.

2. Salzsäure, p. a., 1,16 (= 32% oder 10,03 N) (MERCK 319) zur Hydrolyse.
3. Aliphatische Alkohole zur Veresterung. Octylalkohol, prim., normal, rein oder Heptylalkohol, prim., normal, rein (preiswerter).
4. Natriumsulfat, wasserfrei, p. a.
5. Methanol p. a.

Glasgeräte und Meßinstrumente:

1. Reagensgläser, starkwandig aus Jenaer Glas, N. S., 50 ml, mit durchbohrten und einfachen Glasstopfen.
2. Scheidetrichter mit Graduierung ($^1/_{10}$), 10 ml, Glasstopfen und Glashahn (NS).
3. Zentrifugengläser, mit Graduierung ($^1/_{10}$), Glasstopfen, 10 ml.
4. Schüttelmaschine.
5. Elektrophotometer EPPENDORF, mit Filtern 546 und 334 mμ, dazu geschmolzene Quarzküvette (Schichtdicke 10 mm, Inhalt etwa 4 ml).
6. BECKMAN Quarz — „DU" — Spektrophotometer mit Quarzküvetten.

Arbeitsgang (vgl. Abb. 2).

Hydrolyse der B_{12}-Vitamine: Während die CN′-Abspaltung aus dem Cyanokobalamin bei Belichtung und p_H 4 schon bei Zimmertemperatur erfolgt[2], bedarf es schon zur Abspaltung der Benzimidazol-Komponente aus B_{12} schärferer Hydrolyse-Bedingungen: 4—16 h bei 120° C in 0,1 n Salzsäure[1].

Die hydrolytische Abspaltung der „Roten Säure" ist in 5 n Salzsäure nach 1—2 h annähernd quantitativ erfolgt. Bei B_{12}-Mengen unter einem

Mikrogramm ist die Freisetzung der „Roten Säure" schon nach 1 Std zum Stehen gekommen. Zur Hydrolyse werden 0,05—2,0 ml Testlösung in die Reagensgläser pipettiert und mit Aqua dest. auf 2,0 ml aufgefüllt. 2,0 ml Salzsäure werden hinzugegeben, die Reagensgläser mit einem durchbohrten Glasstopfen verschlossen und nach kräftigem Umschütteln für 1—2 Std in ein kochendes Wasserbad (98—100° C) gestellt.

Veresterung der „Roten Säure"; Zu dem Hydrolysat der B_{12}-Vitamine werden 5,0 ml eines aliphatischen Alkohols (Octyl- oder Heptylalkohol) gegeben, der durchbohrte Stopfen wird gegen einen gewöhnlichen ausgewechselt und anschließend wird in demselben Reagensglas für 1—2 Std in der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Für reine B_{12}-Lösungen reicht schon ein halbstündiges Schütteln aus. Doch empfiehlt sich insbesondere bei der Bestimmung in Leberextrakten und Konzentraten ein zweistündiges Ausschütteln. Bei genügend großem Durchmesser der Reagensgläser tritt beim Schütteln eine innige Durchmischung der wäßrigen und alkoholischen Phase ein. Dabei erfolgt eine Esterbildung zwischen der „Roten Säure" und dem aliphatischen Alkohol. Der „Rote-Säure-Alkoholester" löst sich in dem überschüssigen Alkohol und geht bei der anschließenden Phasentrennung in die Alkoholphase. Der „Rote Säure-Ester" ist im sauren, neutralen und schwach alkalischen p_H-Gebiet stabil und wird erst bei stark alkalischem p_H-Wert (11) gespalten. Besonders bewährt hat sich bei der Veresterung die Verwendung des Heptyl- und Octylalkohols. Einmal läßt sich nach der Veresterung bei Verwendung dieser Alkohole die Phasentrennung und anschließende Entwässerung der Alkoholphase exakter durchführen. Zudem kann man bei Verwendung der niederen aliphatischen Alkohole (Amyl-, Butyl- und Isobutylalkohol) erhebliche Störungen der Reaktion durch anorganisches Kobalt beobachten, die insbesondere bei kleinen B_{12}-Mengen (weniger als 0,5 μg) einen Fehler von fast 15% bedingen können. Diese Fehlerquelle kann durch Verwendung der höheren aliphatischen Alkohole ausgeschaltet werden (vgl. unten).

Phasentrennung: Der Inhalt der Reagensgläser wird nach erfolgter Veresterung in die Scheidetrichter gegeben, in denen eine baldige Entmischung der beiden Phasen durch leichtes Beklopfen und Schwenken beschleunigt wird. Sodann wird die wäßrige Phase durch Öffnen des Glashahnes langsam abgelassen und verworfen. Die verbliebene alkoholische Phase wird in ein Zentrifugenglas übergeführt, mit der notwendigen Menge wasserfreien Natriumsulfates zur Entwässerung versetzt und nach Verschluß des Glases etwa 2 min kräftig geschüttelt. Ausreichend $Na_2\,SO_4$ ist zugesetzt, sobald sich das Natriumsulfat nach dem Schütteln in Form von kleinen Krümeln am Boden absetzt. Das suspendierte Natriumsulfat wird abzentrifugiert (5 min 3000 Umdrehungen). Befindet sich noch ein Rest der wäßrigen Phase am Boden über dem abgesetzten

Na_2SO_4 (bei Verwendung von Butyl- oder Isobutylalkohol noch nach zwei bis drei Na_2SO_4-Zusätzen der Fall), so muß bis zum völligen Verschwinden derselben Natriumsulfat zugesetzt werden, da in der wäßrigen Phase störendes anorganisches Kobalt enthalten ist. Ist die Entwässerung vollkommen, so wird die überstehende Alkoholphase in ein anderes Glas dekantiert und das gewonnene Volumen abgelesen. Je nach Sauber-

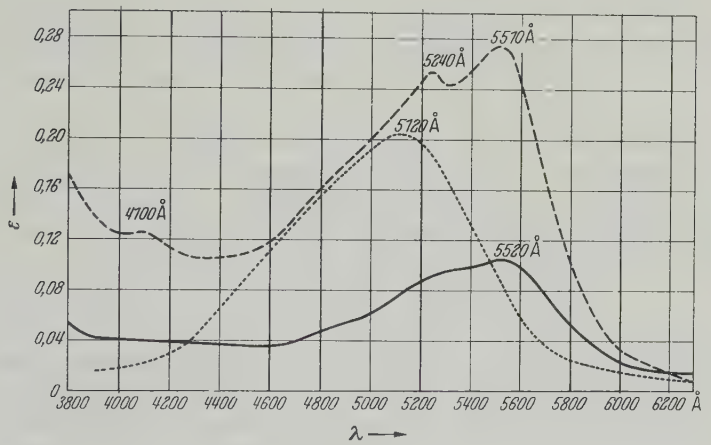


Abb. 3. Absorptionssprektren des Rote Säure-Alkoholesters (——, c = 17 μg/ml), von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (····, c = 2,5 mg/ml), von Cyanokobalamin (B_{12}) (----, c = 43,5 μg/ml) im „sichtbaren Licht" gemessen im BECKMAN-Spektrophotometer. Die Absorptionsspektren der Amyl-, Butyl-, Isobutyl-, Heptyl- und Oktylester der „Roten Säure" stimmen überein.

keit der Durchführung werden etwa 4,6—4,9 ml Alkoholphase zur anschließenden Messung gewonnen.

Colorimetrie bzw. Spektrophotometrie: Die Ausmessung des Absorptionsspektrums der „Roten Säure" (vgl. Abb. 3) im BECKMAN-Spektrophotometer ergab zwei Maxima: im Sichtbaren bei 5520 Å und im Ultravioletten bei 3410 Å. Der Extinktions-Quotient E^{3410}/E^{5520} beträgt ungefähr 1,7. Die Colorimetrie wurde durchgeführt im Elektrophotometer Eppendorf unter Verwendung des Filters 546 mμ (für das Maximum bei 5520 Å). Die Spektrophotometrie erfolgte mit dem Filter 334 mμ (UV-Maximum bei 3410 Å). Benutzt wurden geschmolzene Quarzküvetten mit der Schichtdicke 10 mm.

Für jede Messung wurde das arithmetische Mittel aus 4—6 Ablesungen verwendet. Blindwert, Standard und Test wurden gegen Luft gemessen. Auch mit dem BECKMAN-Spektrophotometer wurden einige Eichkurven angefertigt. Zur Anlegung der Eichkurve für eine Meßreihe sind eine Blindwert- und 3—4 B_{12}-Standard-Bestimmungen (0,3, 1,0, 2,0 und 10 μg B_{12}) notwendig. Sämtliche Bestimmungen sind als Doppelbestimmungen durchzuführen. Bei sauberem Arbeiten ist der Blindwert der

verschiedenen Meßreihen konstant. Bei der colorimetrischen B_{12}-Bestimmung ergab sich eine Empfindlichkeit von 0,1 μg B_{12}.

In noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen ließ sich unter Verwendung des Filters 334 mμ (entsprechend dem UV-Maximum der „Roten Säure" bei 3410 Å) bei der spektrophotometrischen Bestimmung

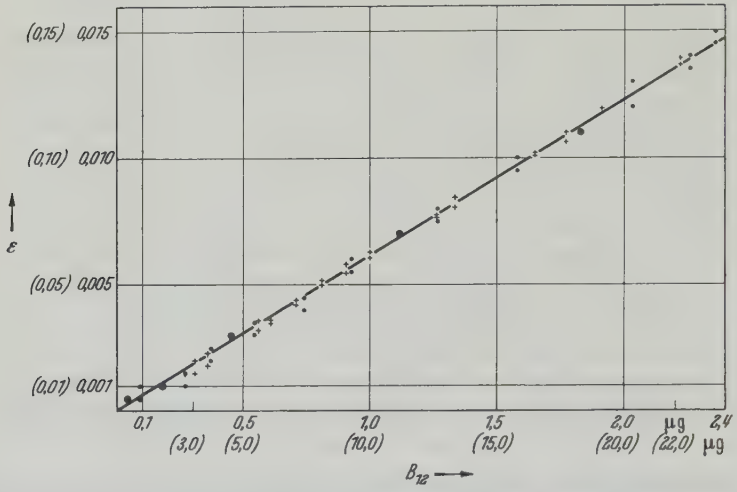


Abb. 4. Eichkurve zur colorimetrischen B_{12}-Bestimmung. Elektrophotometer Eppendorf, Filter 546 mμ, Küvette 10 mm. ++++: Meßwerte im Bereich $0{,}1 \times 2{,}4$ μg B_{12} $\varepsilon = 0{,}001 \times 0{,}015$, ·····: Meßwerte im Bereich $3{,}0 \times 24{,}0$ μg B_{12} $\varepsilon = 0{,}01 \times 0{,}15$.

der B_{12}-Vitamine eine Empfindlichkeit von 0,05 μg B_{12} erreichen. Über die Anwendung dieser spektrophotometrischen Bestimmungsmethode wird später berichtet werden.

Diskussion.

Anorganisches Kobalt, das in Leberextrakten und Konzentraten stets neben dem B_{12} vorhanden ist, stört die Bestimmung nur bei Verwendung niederer aliphatischer Alkohole zur Veresterung und auch dann nur in unphysiologisch hohen Konzentrationen. Die maximale Absorption des anorganischen Kobalts liegt außerdem nicht bei 5520 Å, sondern bei 5120 Å (vgl. Abb. 3). Bei Veresterung der „Roten Säure" mit dem Heptyl- oder Octylalkohol konnten wir auch bei sehr hohen Kobaltzugaben zu den Leberextrakten keine Beeinflussung der B_{12}-Bestimmung feststellen. Das anorganische Kobalt blieb quantitativ in der wäßrigen HCl-Phase. Organische Kobaltverbindungen sind — abgesehen von den B_{12}-Vitaminen — in der Natur bisher nicht beobachtet worden. Trotzdem haben wir ein synthetisches Handelspräparat (Kobalt-Nordmark), das einen Kobalt-Aminosäurekomplex enthält, zur Überprüfung der

Spezifität der Methode untersucht. Bei Verwendung der beiden höheren Alkohole konnten wir nur bei großen Zugaben von organischem Kobalt eine geringfügige Störung der Bestimmung beobachten. Die in handelsüblichen Leberextrakten reichlich enthaltenen Leberfarbstoffe müssen vor der spektrophotometrischen bzw. colorimetrischen Bestimmung durch mehrfaches Ausschütteln mit einem Alkohol-HCl-Gemisch abgetrennt werden.

Entsprechend den Beobachtungen von Veer u. Mitarb. (1950) wurde durch photolytische Abspaltung des CN'-Ions aus dem Cyanokobalamin (B_{12}) krystallisiertes Hydroxokobalamin (B_{12a} gleich B_{12b}) dargestellt (p_H 4,0; Tageslichtlampe bzw. 3650 Å; Acetonfällung)[2].

Cyano- und Hydroxokobalamin verhielten sich bei der Bestimmung äquivalent, was auch zu erwarten war, da sich beide nur durch die Substitution der CN-Gruppe am Kobalt unterscheiden, aber denselben kobalthaltigen „Rote Säure-Komplex" enthalten (vgl. Abb. 1). Mit dieser Methode kann also zwischen den verschiedenen, biologisch wohl gleichwertigen B_{12}-Vitaminen nicht unterschieden werden.

Ein durch H_2O_2-Oxydation aus B_{12} hergestelltes, chemisch noch nicht näher identifiziertes Abbauprodukt der B_{12}-Vitamine, das sich im Lactobacillus-leichmanii-Test als ein B_{12}-Antagonist erwies[4], stört bei der colorimetrischen Bestimmung nicht, da es das Maximum im Absorptionsspektrum bei 5520 Å nicht mehr aufweist.

Über die Anwendung der spektrophotometrischen und colorimetrischen Methode zur B_{12}-Bestimmung in Leberextrakten, Magen-Leber-Vollextrakten, Leberkonzentraten und Streptomyces-Fermentationen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Die Empfindlichkeit der einzigen zur Zeit noch brauchbaren biologischen Methode zur B_{12}-Bestimmung mit Euglena gracilis var. bacillaris, die spezifisch für B_{12} ist und durch Thymidin, Desoxyribonucleinsäure und hochmolekulare Vitamin B_{12}-Verbindungen (APF) nicht gestört wird, ist etwa 1000—10000 mal größer als die der beschriebenen chemischen Methode. Sie liegt bei 10^{-5}—10^{-6} μg B_{12} pro ml. Die chemische Methode wird daher für B_{12}-Bestimmungen in Organen mit geringem B_{12}-Gehalt trotz ihrer bei 0,05 bzw. 0,10 μg B_{12} liegenden Empfindlichkeit nicht anwendbar sein, reicht dagegen zur Bestimmung in Lösungen von reinem B_{12}, Leberextrakten, Leberkonzentraten u. a. m. völlig aus und erübrigt für diese Zwecke die Einrichtung eines kostspieligen mikrobiologischen Laboratoriums.

Über chemische Struktur und biologische Funktionen der „Roten Säure" ist zur Zeit so gut wie nichts bekannt. Es ist zu erwarten, daß die Aufklärung der Konstitution der „Roten Säure" zur Entwicklung hochempfindlicher und spezifischer B_{12}-Bestimmungsmethoden führen wird.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß der im Sommer 1951 durchgeführten Untersuchungen ging uns eine Arbeit von Lens, J., H. G. Wijmenga, R. Wolff, R. Karlin, K. C. Winkler und P. G. de Haan, (Biochim, Biophys. Acta **8**, 56 [1952]) zu.

Diese Autoren haben die B_{12}-Vitamine nach vorheriger Überführung in das Cyanokobalamin mittels KCN durch Chromatographie an Al_2O_3 abgetrennt und im Eluat das B_{12} colorimetrisch bestimmt. Diese Methode dürfte wohl nur auf reine B_{12}-Lösungen und stark vorgereinigte Leberextrakte anwendbar sein.

Die mit unserer colorimetrischen und spektrophotometrischen Methode in Leberpräparaten (Hepatrat, Campolon) ermittelten Werte stimmen mit dem durch mikrobiologische Testung (Modifikation des Grünalgentestes) gefundenen B_{12}-Gehalt überein.

Literatur.

[1] Boxer, G. E., and J. C. Rickards: Arch. Biochem. **29**, 75 (1950). — [2] Veer, W. L. C., J. H. Edelhausen, H. G. Wijmenga and J. Lens: Biochim. Biophys. Acta **6**, 225, 229 (1950). — [3] Boxer, G. E., and J. C. Rickards: Arch. Biochem. **30**, 372, 382, 392 (1951). — [4] Beiler, J. M., J. U. Moss and G. J. Martin: Science **114**, 122 (1951).

H. C. Heinrich, Hamburg, Universitäts-Krankenhaus-Eppendorf, Martinistraße 52.

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen.

Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen II.

Von

Alwin Schleicher.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. Januar 1952.)

Für die Weiterführung dieses hier zum zweiten Male behandelten Problems dürfte es sich empfehlen, einige grundsätzliche Bemerkungen über die Beschleunigung katalytischer Vorgänge vorauszuschicken. Hierzu wähle ich die Ausführungen von A. Mittasch[1]:

„Was ist nun endgültig mit dem Ausdruck ‚beschleunigen'? Ein *Urakt* oder *Elementarakt* oder Primärprozeß eines einzelnen Stoffgebildes, z. B. einer Molekel, hat unter bestimmten Bedingungen der Temperatur oder des gesamten ‚Milieus' *eine festliegende Geschwindigkeit*, d. h. *eine konstante Zeitdauergröße* (es werden z. B. 10^{-12}—10^{-15} sec angegeben). Ein solcher *Elementarakt* kann durch einen Fremdstoff *nicht* eigentlich ‚beschleunigt' oder ‚verzögert' werden, jedoch kann eine *Vermehrung* sowie eine *Ergänzung* durch neue anschließende Teilakte eintreten. So ist schließlich ‚Beschleunigung' streng genommen ein *Anschein*, der bei einer summarischen Betrachtung des ganzen reagierenden Systems

mit seiner großen Zahl von Elementargebilden zustande kommt. Sieht man dagegen auf das Einzelne, so handelt es sich bei der katalytischen Einwirkung regelmäßig um die *Schaffung neuer Elementarakte* im Anschluß an schon vorhandene, also um eine Vielheit von Prozessen, die zusammen genommen eine *Erhöhung* der *Umsatzergiebigkeit* nebst ihren Konsequenzen liefern. So wird auch für das *Ganze* immer gelten: ‚Katalysatoren können auch neue Reaktionen in Gang setzen' (Trautz)".

Im folgenden wird gezeigt, wie sich dieses Aneinanderreihen einzelner Elementarakte bei den Permanganat- und einer typisch katalytisch beschleunigten Cer(IV)-Titration vollzieht und durch die Erscheinung der Induktion und durch den Begriff des inneren Widerstandes erklärt werden kann.

a) Die Permanganattitrationen.

In früherem[2b] war die Erscheinung der anfänglichen Hemmungen bei diesen Reaktionen als eine solche der *Selbstinduktion* und der Vorgang:

$$MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$$

als der Urakt der Katalyse bezeichnet worden. Man kann ihn aber noch weiter vereinfachen, d. h. in weitere Elementarakte auflösen.

Berechnet man die auftretenden elektromotorischen Kräfte, indem man diesen Vorgang so aufteilt, als ob es sich hier um die Titration von Fe^{2+} handele, so wird man bei der Berechnung des Potentials im Äquivalenzpunkt aus den beiden Normalpotentialen: $MnO_4^-/Mn^{2+} = 1{,}52$ und $Mn^{3+}/Mn^{2+} = 1{,}51$ ersehen, daß dieses Potential einen zwischen den beiden genannten liegenden Wert einnehmen muß. Das bedeutet für die auftretende elektromotorische Kraft $\Delta\varepsilon$ einen außerordentlich geringen Wert von wenigen Millivolt.

Ihm entspricht anderseits ein außerordentlich großer innerer Widerstand, denn, wie schon aus der Physik der Wechselströme bekannt ist, können die Leistungswerte dieser nicht ohne Berücksichtigung des $\cos\varphi$ der Phasendifferenz ermittelt werden. Die physikalische Formel für die Selbstinduktion lautet:

$$H = V \cdot s/A,$$

worin V die Spannung, A die Stromstärke und s die Zeit in Sekunden bedeuten. Sie wird in Henry-Einheiten ausgedrückt, für welche hier das Symbol H verwendet werden möge. V/A ist nach früherem[2b] die Formel für den inneren Widerstand, so daß $H = W_i \times s$. Daher wurde die Selbstinduktion als der ins zeitlich meßbare gesteigerte innere Widerstand bezeichnet.

Setzt man der zu titrierenden Lösung von vornherein Mn^{2+} in größeren Mengen zu, so schafft man damit für jeden Zusatz von MnO_4^- ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis MnO_4^-/Mn^{2+}, welches in

irgendwelchem Ausmaß demjenigen des Äquivalenzpunktes des ungehemmten Vorganges näher gerückt ist (vgl. die Werte von Ce^{4+}/Ce^{3+} in Tab. 1 S. 421[2b]). Damit wird nicht nur ein bestimmter Potentialwert gebildet, sondern auch eine bestimmte elektromotorische Kraft $\Delta\varepsilon$ herbeigeführt. Es wird also der vorhandene Wechselstrom in Gleichstrom verändert, und es vollzieht sich der Titrationsprozeß im gewünschten Sinne. Die von vornherein zugesetzte Menge der Mn-Ionen im Endzustand der Titration wirkt also hier als Gleichrichter, es bilden sich Mn^{3+}-Ionen, die nun ihrerseits mit dem hohen Normalpotential von Mn^{3+}/Mn^{2+} den Oxydationsvorgang zu Ende führen.

Das Gesamtbild des Vorganges ist nun folgendes:

MnO_4^-	Mn^{3+}	Mn^{3+}	Ox
↓ *	↑	↓	↑
Mn^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{2+}	Red.

Wir haben jetzt neben- bzw. nacheinander 1. die aufgelöste Selbstinduktion, 2. eine gegenseitige Induktion und 3. eine einfache Induktion. Man könnte sie auch nach *heterogener* und *homogener* Induktion unterscheiden, wobei 1. und 3. eine heterogene und 2. eine homogene Induktion wären.

Von diesen Induktionen ist die *erste* noch weiter auflösbar, wenn man den Zerfall des MnO_4^- als einen hydrolytischen betrachtet. Er vollzieht sich in saurer Lösung als induzierender Teilvorgang gemäß:

1. $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow 4\,H_2O + Mn^{2+}$, wobei
2a. $8\,H^+ + 4\,O + 8\,e \rightarrow 4\,H_2O$, oder, da O nicht freigesetzt wird:
2b. $8\,H^+ + 4\,O^{2-} \rightarrow 4\,H_2O$.

Hierin stellen die $4\,O^{2-}$ die mit 8 Elektronen besetzten Sauerstoffatome dar. Sie waren zuvor mit dem 7wertigen Mn des MnO_4^- verbunden. Dieses nimmt während seiner kurzen Existenzdauer gemäß Vorgang

2c. $Mn^{7+} + 5\,e \rightarrow Mn^{2+}$

5 Elektronen auf. Ihm schließt sich der induzierte Vorgang:

3. $5\,Mn^{2+} \rightarrow 5\,Mn^{3+} + 5\,e$ an, so daß insgesamt folgt:

$$1. + 3.\ MnO_4^- + 5\,Mn^{2+} + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Mn^{3+} + 4\,H_2O.$$

Wie man sieht, benötigt er ein Mehr an Mn^{2+} als aus dem MnO_4^- gebildet werden und dieses Mehr ist somit zugunsten seines schnellen Verlaufs hinzuzufügen, ohne daß dadurch die Stöchiometrie des Gesamtvorganges beeinflußt wird.

Da nun Mn^{2+} und Mn^{3+} nebeneinander vorliegen, kann sich die folgende homogene Induktion anschließen. Diese *zweite* Induktion besitzt im Gegensatz zu der ersten einen geringen inneren Widerstand, da nur

* Der Doppelpfeil ist hier streng genommen fehl am Platz, da der Vorgang irreversibel ist, d. h. einen hohen inneren Widerstand besitzt.

ein Elektronenaustausch stattfindet. In einem geschlossenen *Schwingungskreis*:

$$\begin{matrix} Mn^{3+} \\ \uparrow \ \downarrow \\ Mn^{2+} \end{matrix}$$

schwingt ein Elektron auf dem linken Kreisbogen vom Mn^{2+} zum Mn^{3+}, verwandelt dabei das erstere in ein Mn^{3+} und das letztere in ein Mn^{2+}. Schwingt es nun auf dem rechten Kreisbogen wieder nach unten, so bildet sich der Ausgangszustand wieder zurück. Beide Kreisbögen bilden zusammen den Schwingungskreis.

Ein solcher besitzt eine Schwingungsdauer und eine Frequenz. Die erstere folgt der Formel:

$$\tau = 2\,\pi \times \sqrt{\text{Kapazität} \times \text{Selbstinduktion.}}$$

Das Produkt unter dem Wurzelzeichen hat den Wert s^2, so daß

$$\tau = 2 \times \pi \times s.$$

d. h. der Schwingungskreis hat die Größe eines Kreisumfanges mit der Dauer als Radius. Die Frequenz hat die reziproke Größe.

Die gegenseitige Induktion besteht also hier in dem umkehrbaren Vorgang:

$$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}.$$

Wie man sieht, wirkt hier das MnO_4^- als Kondensator bestehend aus dem 7wertigen Manganatom und den 4 negativ geladenen Sauerstoffatomen. Er entlädt sich über das H^+ zu dem obigen Schwingungskreis.

Wir betrachten nunmehr die *dritte* Induktion, und zwar für den Fall der Eisentitration in saurer Lösung mit Permanganat. Wir haben hier den Teilvorgang:

4. $$5\,Fe^{2+} \rightleftharpoons 5\,Fe^{3+} + 5\,e.$$

Faßt man ihn mit 1. zusammen, so folgt:

5. $$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O.$$

Dieser Vorgang ist sowohl stöchiometrisch wie energetisch befriedigt, da die zugesetzten 5 Mn^{2+} wieder am Ende des Ganzen zurückbleiben.

Seine kinetische Aufteilung ist die folgende:

MnO_4^-	$5\,Mn^{3+}$	$5\,Mn^{3+}$	$5\,Fe^{3+}$
$5 \downarrow e$	$5 \uparrow e$	$5 \downarrow e$	$5 \uparrow e$
Mn^{2+}	$5\,Mn^{2+}$	$5\,Mn^{2+}$	$5\,Fe^{2+}$

Zwischen dem ersten und letzten Teilvorgang liegt der durch den Zusatz von Mn^{2+} erzeugte Schwingungskreis, dem die anderen Vorgänge angeschlossen sind und der ihre zeitliche Dauer bestimmt.

b) Titrationen mit Ce^{4+}.

Bei der Titration von arseniger Säure zu Arsensäure mit Cer(IV)-sulfat in saurer Lösung zeigt sich, daß ein Zusatz von Jod-Ion beschleunigend wirkt. Offenbar wird dieses dabei zu Hypojodid-Ion oxydiert,

so daß sich beide Vorgänge nebeneinander und gleichzeitig abspielen können. Teilt man die zugehörigen stöchiometrischen Gleichungen in Induktionen auf, so ergeben sich folgende Elementarvorgänge:

1. $2\,Ce^{4+} + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ce^{3+}$, induzierender Vorgang,
   $AsO_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,e$, induzierter Vorgang,
   $2\,Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons 2\,Ce_3^{+} + AsO_4^{3-} + 2\,H^+$, Gesamtvorgang.
2. $2\,Ce^{4+} + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ce^{3+}$, induzierender Vorgang,
   $J^- + H_2O \rightleftharpoons JO^- + 2\,H^+ + 2\,e$, induzierter Vorgang,
   $2\,Ce^{4+} + J^- + H_2O \rightleftharpoons 2\,Ce^{3+} + JO^- + 2\,H^+$, Gesamtvorgang.

In beiden Fällen vermittelt der hydrolytische Vorgang durch sein O^{2-}-Atom die vom induzierenden Vorgang gelieferte Energie, um einerseits das J^- und andererseits das AsO_3^{3-} zu oxydieren, d. h. er überwindet den Widerstand, welcher dieser Aufnahme entgegensteht. Aus der Gleichzeitigkeit der beiden Vorgänge kann man folgendes Schema entwerfen:

$$\begin{array}{lll} AsO_4^{3-} + 2\,H^+ & Ce^{4+} & JO^- + 2\,H^+ \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ AsO_3^{3-} + H_2O & Ce^{3+} & J^- + H_2O. \end{array}$$

Es folgt aber auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Vorgänge in irgendeiner Beziehung zueinander stehen, denn bei 2 analogen elektrochemischen Vorgängen bestehen 2 Grenzfälle, einmal die Möglichkeit, daß sie zeitlich nacheinander oder die, daß sie zeitlich nebeneinander verlaufen. Als ein Beispiel hierfür möge die Abscheidung von Metall und Wasserstoff durch äußere Stromzufuhr herangezogen werden. Verlaufen die Vorgänge nicht gleichzeitig, so lassen sie sich zu Trennungszwecken, wie bei der Elektroanalyse[3] verwenden; im anderen Falle ist dies nicht möglich. Im ersteren Falle liegen die Abscheidungspotentiale so weit voneinander, daß die Trennung möglich ist, im anderen dagegen sind sie einander benachbart. Dann verteilen sich die Anteile der beiden Stromdichten additiv auf die Gesamtgröße derselben. Dies erläutert die Abb. 1[4] (Δ = Stromdichte).

Bei einem bestimmten Spannungswert verteilen sich die Anteile auf die beiden Vorgänge entsprechend den Abschnitten εa und ab der Ordinate in ε. Für die hier vorliegenden Oxydationsvorgänge sind es die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche sich verteilen. Überträgt man also diese Verteilung auf den hier vorliegenden innerelektrolytischen Vorgang unter Berechnung der elektromotorischen Kräfte, so ergibt sich ein Kurvenverlauf gemäß Abb. 2 (Rg bedeutet hier die Reaktionsgeschwindigkeit).

Für die Berechnung der Äquivalenzpotentiale und der $\Delta\varepsilon$-Werte verwenden wir die in früherem[2b] benutzte Formel:

$$\varepsilon = \frac{{}_0\varepsilon_1 + 2 \times {}_0\varepsilon_2}{3}$$

Die zugehörigen Normalpotentiale sind:

$$_0\varepsilon_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}60;\quad _0\varepsilon_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0{,}49;\quad _0\varepsilon_{JO^-/J^-} = 1{,}00^5.$$

Die Berechnung möge sich auf den Titrationsverlauf von 90—100% beschränken. Das Potential von Ce^{4+}/Ce^{3+} hat bei 90% den Wert von 1,54 Volt. Daraus ergeben sich folgende Werte: Das Äquivalenzpotential ε_1 für den ersten Vorgang beträgt 0,86 und für den letzten $\varepsilon_2 = 1{,}20$ V. Die zugehörigen $\Delta\varepsilon$-Werte sind: $\Delta\varepsilon_1 = 0{,}68$ und $\Delta\varepsilon_2 = 0{,}34$ Volt.

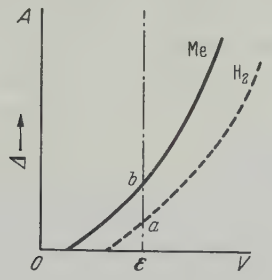


Abb. 1. Stromdichte-Potential-Kurven.

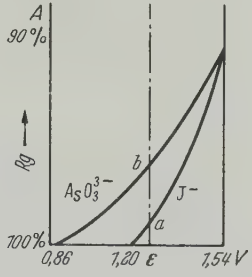


Abb. 2. Redox-Titrations-Kurven.

Die von den Kurven und der Vertikalen in 1,54 V eingeschlossenen Flächen zeigen die Leistungen der beiden Vorgänge im genannten Titrationsabschnitt und die Abschnitte auf einer bei einem bestimmten Potential errichteten Vertikalen die jeweils bestehenden Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. das Verhältnis derselben zueinander. Beide Kurven enden beim Nullwert der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. im Äquivalenzpunkt.

Das Verhältnis der inneren Widerstände läßt sich errechnen, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit des gesamten Vorganges = 1 setzt. Nach dem Ohmschen Gesetz ist dann:

$$1 = \frac{\Delta\varepsilon_1}{Wi_1} = \frac{\Delta\varepsilon_2}{Wi_2},\ \text{woraus:}\ Wi_1/Wi_2 = 0{,}68/0{,}34.$$

Über die Absolutwerte der einzelnen Widerstände läßt sich hier nichts aussagen, ebensowenig darüber, ob der eine der beiden Vorgänge beschleunigt und der andere verzögert wird, was prinzipiell möglich ist.

Es stehen aber die auf diese Weise berechenbaren Werte im Verhältnis 2:1 zueinander. Das ist mit Rücksicht auf die Proportionalität zwischen der induzierenden elektromotorischen Kraft und der induzierten nicht unerwartet. Wenn diese Gesetzmäßigkeit für die eine der beiden gilt, so auch für die andere und für das Verhältnis beider zueinander. Letzten Endes gehen diese aus den Normalpotentialen hervor und das Verhältnis dieser zueinander ist auch bestimmend für dasjenige der induzierten Kräfte. Mit anderen Worten: es liegt das Normalpotential des katalysierenden Vorganges J^-/JO^- nahe dem arithmetischen Mittel des

induzierenden Ce^{4+}/Ce^{3+} und des zu induzierenden AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}. Im vorliegenden Falle ist:

$$\frac{1{,}60 + 0{,}49}{2} = 1{,}04_5.$$

Rückt das Normalpotential des Halogens näher an dasjenige des Ce^{4+}/Ce^{3+} heran, wie z. B. dasjenige des BrO^-/Br^- mit dem Wert 1,040[5], so wird $\Delta\varepsilon$ sehr gering (0,07) bei einem Äquivalenzpotential von 1,47 Volt und sein innerer Widerstand wird gleichfalls sehr klein. Wie die Versuche von I. M. Kolthoff und R. S. Livingston sowie W. C. Bray[5] zeigen, ist die Beschleunigung durch dieses Halogen nur außerordentlich gering, so daß eher eine Trennung auf titrimetrischem Wege durchführbar erscheint.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die Redox-Reaktionen des Permanganats und die des Cer(IV)-sulfats mit Arsenit- und Jodid-Ion in einzelne katalytische oder induktive Urakte aufteilen lassen. Die Hemmung der Permanganat-Reaktion wird herbeigeführt durch Selbstinduktion und wieder aufgehoben durch den Zusatz von Mn^{2+} sowie die Bildung eines Schwingungskreises. Bei der Behebung der Verzögerung der Arsenitoxydation in Gegenwart von Jodid-Ion dagegen handelt es sich um eine Angleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten aneinander auf induktivem Wege.

Wenn hier also eine Änderung oder Erhöhung dieser als die Folge des Zusammenschlusses der Urakte erscheint und nicht der Umsatzergiebigkeit, wie im zitierten Vorwort, so besteht zwischen beiden kein prinzipieller Unterschied. Analytisch gesehen ist die Umsatzergiebigkeit oder Ausbeute ein Ausdruck für die Genauigkeit bzw. den systematischen Fehler der Methode. Da aber ganz allgemein die Genauigkeit von der Triebkraft und die Reaktionsgeschwindigkeit von dieser und dem inneren Widerstand abhängt[2a], besteht hier kein Bedenken in der Verwendung beider Begriffe. Erhöht wird in jedem Falle die nutzbare Leistung der Reaktion.

Literatur.

[1] Schwab, G. M.: Handbuch der Katalyse. Wien 1941, 19. — [2] Schleicher, A.: Diese Z. [a] **133**, 135 (1951); [b] **134**, 192 (1951); **134**, 419 (1952). — [3] Schleicher, A.: Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1947. — [4] Grube, G.: Grundzüge d. theoret. u. angew. Elektrochemie. Leipzig u. Dresden 1930, 176 u. f. — [5] Kolthoff, I. M.: Volumetric analysis I. New York 1942, 167.

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Helsinki (Finnland).

Über die jodometrische Titration des Nickels mit Thiosulfat.

Von

E. S. Tomula †, Olavi Juutinen und Pertti Tanskanen.

(Eingegangen am 7. Januar 1952.)

Der schwarze Niederschlag, der entsteht, wenn man zweiwertiges Nickel in alkalischer Lösung z. B. mit Brom, Kaliumperoxydisulfat (-persulfat), gewissen anderen geeigneten Oxydationsmitteln oder auch anodisch oxydiert, ist viel untersucht worden. Eine Übersicht über das diesbezügliche Schrifttum bis 1936 findet sich bei Mellor[1]. Zu jenen Zeiten war man betreffs des erwähnten Niederschlags zu sicheren Ergebnissen wohl nur in bezug auf den Punkt gekommen, daß der Niederschlag ein verhältnismäßig starkes Oxydationsmittel ist, durch dessen Einwirkung u. a. das Jod der Jodide in Freiheit gesetzt wird. In manchen anderen Beziehungen wichen die Auffassungen der Forscher voneinander ab oder widersprachen einander geradezu. Als Beispiel möge erwähnt werden, daß das Nickel im erwähnten Niederschlag nach mehreren Autoren, wie z. B. Hüttig und Peter[2], dreiwertig auftreten soll, während Bellucci und Clavari[3] der Ansicht sind, daß dreiwertiges Nickel überhaupt nicht existiere, sondern neben zweiwertigem nur vierwertiges aufträte. Auf denselben Standpunkt stellen sich Hofmann und Hiendlmaier[4], nach deren Auffassung die der analytischen Zusammensetzung $Ni_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ entsprechende Verbindung in Wirklichkeit das gemeinsame (salzartige) Hydrat $NiO \cdot NiO_2 \cdot 2\,H_2O$ des zwei- und vierwertigen Nickels repräsentiere.

Soweit bekannt, untersuchte Dede[5] als erster die Frage, ob sich das Nickel auf Grund des Oxydationsvermögens des in Rede stehenden Niederschlags vielleicht jodometrisch titrieren lasse. Er kam dabei jedoch zu dem Ergebnis, daß dies wegen der Unbeständigkeit des Niederschlags unmöglich ist.

Einer von uns (Tomula, in damaliger Zusammenarbeit mit Stud. chem. Kai Karstila) stellte im Winter 1950 fest, daß bei Oxydation des Nickels in *heißer* Lösung kein quantitatives Resultat zu erzielen ist. Beim Fortsetzen der Untersuchungen in Jahre 1951 haben wir aber gefunden, daß die jodometrische Titration von Nickel mit Thiosulfat unter der Voraussetzung möglich ist, daß Oxydation und Fällung des Nickels bei Zimmertemperatur stattfinden — dies allerdings mit Geltung nur für solche Fälle, in denen eine große Genauigkeit nicht vonnöten ist.

Die Möglichkeit der Titration ist darauf zurückzuführen, daß das durch Oxydation bei Zimmertemperatur erhaltene schwarze Nickel(III)-oxydhydrat während der verhältnismäßig kurzen Zeit, die zum Filtrieren und Waschen des Niederschlags nötig ist, nur wenig verändert wird. Schon in diesem Zusammenhang kann überdies darauf hingewiesen werden, daß sich das Filtrieren und Waschen des Niederschlags — hierbei wird auch die überschüssige Menge des Oxydationsmittels, als dessen wir uns des Kaliumperoxydisulfats bedient haben, entfernt — rasch bewerkstelligen läßt, denn der bei Zimmertemperatur gebildete Niederschlag fällt überraschend schnell aus und erweist sich so als vorzüglich filtrier- und waschbar, wie auch Dede und Zieriacks[5] festgestellt haben.

Das eben Erwähnte wurde durch die gründlichen Arbeiten von Glemser und Einerhand[6] aufgeklärt. Diese Autoren stellten durch calorimetrische Titration fest, daß als erstes Oxydationsprodukt des zweiwertigen Nickels bei niedriger Temperatur in alkalischer Lösung (mit Kaliumperoxydisulfat als Oxydationsmittel) ein leicht zersetzliches röntgenamorphes Oxydhydrat des vierwertigen Nickels, $NiO_2 \cdot x\,H_2O$ entsteht, dessen Isolierung wegen seiner schlechten Beständigkeit nicht gelungen ist. Es reagiert (a. a. O, p. 38) mit dem anwesenden Nickel(II)-hydroxyd: $NiO_2 + Ni(OH)_2 = 2\,NiOOH = Ni_2O_3 \cdot H_2O$, wobei es also zu der Bildung des Oxydhydrats des dreiwertigen Nickels kommt, das sich außerdem auch durch direkte Zersetzung aus $NiO_2 \cdot x\,H_2O$ bilden kann.

Auch wenn also $NiO_2 \cdot x\,H_2O$ äußerst leicht zersetzbar ist, ist eine Fehlermöglichkeit (Plusfehler bei der Titrierung) dennoch vorhanden. Das Nickel(IV)-oxydhydrat kann nämlich nach den erwähnten Autoren je nach den Umständen als feste Lösung im NiOOH zurückbleiben. Da aber die Beständigkeit des Hydrates mit steigender Temperatur abnimmt, ist es nach unseren Versuchen ratsam, die Oxydation und Ausfällung bei einer Temperatur von 24—25° auszuführen. Das Nickel(IV)-oxydhydrat zerfällt dann rasch und die Plusfehler treten weniger häufig auf.

Glemser und Einerhand (a. a. O, p. 32) stellten $Ni_2O_3 \cdot x\,H_2O$ in großen Portionen dar, jedesmal von 100 g krystallinischem Nickel ausgehend. In den vier von ihnen auf diese Weise durch Oxydieren mit Brom bei Zimmertemperatur (unter 25°) gewonnenen Präparaten variierte der Sauerstoffgehalt innerhalb der Grenzen $Ni_2O_{2,99-3,08} \cdot x\,H_2O$. Dies erweist, daß der hier besprochene schwarze Niederschlag aus Nickel(III)-oxydhydrat aufgebaut ist.

Die bei Zimmertemperatur entweder durch anodische Oxydation oder durch Anwendung von chemischen Oxydationsmitteln gewonnene krystalline Ni_2O_3-Verbindung, welcher nach den Röntgenaufnahmen die Formel NiOOH zukommt, wird von den Autoren zum Unterschied von anderen polymorphen Modifikationen als β-NiOOH bezeichnet (a. a. O, p. 39). Es ist also diejenige Verbindung, von deren Beständigkeit die

Analysengenauigkeit der jodometrischen Titration in erster Linie abhängt. Es bestehen folgende Fehlermöglichkeiten:

Erstens kann die Verbindung nach Glemser und Einerhand mit dem möglicherweise unoxydiert gebliebenen Nickel(II)-hydroxyd wie folgt reagieren: $2\,NiOOH + Ni(OH)_2 = Ni_3O_2(OH)_4$. Diese Reaktion würde einen beträchtlichen Minusfehler hervorrufen. Der Fehler läßt sich indessen mittels eines Überschusses an Oxydationsmittel vermeiden, denn nach den genannten Autoren (a. a. O, p. 39) gelingt es leicht, mit Hilfe von Oxydationsmitteln die Verbindung $Ni_3O_2(OH)_4$ zurück in NiOOH zu überführen.

Zweitens wird nach denselben Autoren NiOOH beim Erhitzen verändert. Beim Erhitzen auf 115° treten bereits die Röntgeninterferenzen von $Ni_3O_2(OH)_4$ auf und diese Verbindung wird auch bei chemischer Oxydation bei 50—100° gebildet. Vermeidet man also die genannten Temperaturen, so entgeht man auch der Gefahr der Überführung von NiOOH in $Ni_3O_2(OH)_4$. Nach unseren Erfahrungen muß jedoch die Temperatur des Waschwassers 64—66° betragen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß in dem Niederschlag noch kleine Reste des Nickeldioxyds stecken, die zu ihrer Zerstörung warmes Waschwasser fordern. Wärmeres Waschwasser verursacht leicht einen Minusfehler.

Drittens verändert sich das Nickel(III)-oxydhydrat nach den Autoren (a. a. O, p. 33) in Wasser und 0,1 n Natronlauge bereits bei Zimmertemperatur langsam. Nach zwei Monaten ist das beständige $Ni_3O_2(OH)_4$ erreicht, doch schon in einer Woche sinkt der Sauerstoffgehalt des Ni_2O_3 auf die Atomzahl 2,82 in Wasser und 2,78 in 0,1 n Natriumhydroxyd-Lösung. Da aber, wie eingangs bereits erwähnt wurde, Filtrieren und Waschen des Niederschlags nur etwa 20—30 min in Anspruch nehmen, kann auch der auf diesem Wege entstehende Minusfehler nicht groß werden. Das beweisen unsere Analysenbefunde.

Auf Grund dieser Tatsachen und gestützt auf unsere weiteren Erfahrungen und Beobachtungen können wir folgende Analysenvorschrift vorschlagen:

In ein Dekantierglas von etwa 400 ml wird eine solche Menge Nickelchlorid oder -nitrat gemessen, daß der Nickelgehalt 150 mg nicht übersteigt. (Größere Niederschlagsmengen lassen sich nur schwer auswaschen.) Hierauf wird soviel Wasser zugesetzt, daß die Flüssigkeitsmenge 130—150 ml beträgt. Nun läßt man etwa anderthalbmal soviel Kaliumperoxydisulfat, $K_2S_2O_8$, sich in der Analysenflüssigkeit lösen, als sich für die geschätzte Menge des Nickels nach der vereinfachten Gleichung: $S_2O_8^{2-} + 2\,Ni^{2+} = 2\,Ni^{3+} + 2\,SO_4^{2-}$ berechnen läßt*. Hiernach bringt man das $Ni_2O_3 \cdot x\,H_2O$ bei 24—25° mit etwa 0,5 n Natronlauge langsam zur Fällung, indem man während der ganzen Zeit und auch noch ein paar Minuten danach mit dem Glasstab umrührt. Sodann läßt man den Niederschlag sich ungestört absetzen. Nach 3—5 min ist die überliegende Flüssigkeit bereits klar.

* Die Reaktionen, die sich zwischen der $Ni(OH)_2$-Fällung und den $S_2O_8^{2-}$-Ionen wirklich abspielen, sind viel komplizierter.

Übersteigt die Menge des Nickels nicht 150 mg, so genügen 30 ml der erwähnten Natriumhydroxydlösung zu seiner Ausfällung sowie zum Neutralisieren derjenigen Menge Schwefelsäure, die sich beim Zerfall von $K_2S_2O_8$ bildet. Es entstehen nämlich aus einem Mol Peroxysulfat zwei Mole $KHSO_4$. Als weitere Voraussetzung gilt, daß die Analysenflüssigkeit eben nur so sauer ist, wie dies zur Verhinderung der Hydrolyse des Nickelsalzes nötig ist.

Nach der erwähnten Abstehzeit wird der Niederschlag in einen gläsernen Filtriertiegel (Schott & Gen., 1 G 3) filtriert, auf dessen Boden sich eine 2—3 mm dicke, mit irgendeinem Oxydationsmittel behandelte Asbestschicht befindet. Beim Filtrieren ist darauf zu achten, daß der Niederschlag auch nicht für einen Augenblick trockengesaugt wird. Man gießt also Analysenflüssigkeit in den Tiegel, schon ehe Oberfläche des den Niederschlag bildenden Hydrogels aus dem Wasser auftaucht. Derselben Vorsicht bedient man sich auch beim 8—9maligen Waschen des Niederschlags mit Wasser von 64—66° C insofern, als die Oberfläche des Hydrogels höchstens an dessen höchstem Punkt etwas bloßgelegt werden soll. Nach beendigtem Waschen wird der Niederschlag noch einmal mit einem kräftigen Wasserstrahl aufgeschlämmt. Dieses Wasser beläßt man im Tiegel.

Man bringt nun den Tiegel vorsichtig in das Gefäß, in welchem zuvor die Ausfällung des Niederschlags stattgefunden hatte, fügt etwa 130 ml Wasser von Zimmertemperatur zu und verrührt den Niederschlag mit einem Glasstab. Man löst mit dem Glasstab auch die Asbestschicht vom Boden des Tiegels ab und läßt sie gleichfalls in dem Wasser aufwirbeln. Nun fügt man 2 g frisch in wenig Wasser gelöstes Kaliumjodid und rasch etwa 6—8 ml 2 n Salzsäure hinzu und rührt danach, bis auch die Asbestfasern keine schwarzen Flecke mehr zeigen.

Trotz des Asbestschutzes bleiben kleine Reste des Niederschlags gern am Boden des Tiegels haften. Dieser Teil läßt sich auf die Weise zur Reaktion bringen, daß man den Tiegel auf den Kopf stellt und das Glas so weit neigt, daß die Filtermasse von der im Glase befindlichen Flüssigkeit überflutet und durchdrungen wird.

Die Berechnungen gründen sich auf die üblichen jodometrischen Reaktionen: $2\,Ni^{3+} + 2\,J^- = 2\,Ni^{2+} + J_2$ und $J_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,J^- + S_4O_6^{2-}$. Ist die Normalität der benutzten Thiosulfatlösung n und ihr Verbrauch bei der Titration v ml, so ergibt sich als Menge des Nickels $v \cdot n \cdot Ni$ mg.

Nach geringer Übung läßt sich die Bestimmung in 40—50 min durchführen.

Tabelle 1.

Nr. der Analyse	Ni, mg		Fehler	
	Gegeben	Gefunden	mg	%
1	20,26	20,55	+ 0,29	+ 1,43
2	50,14	49,74	— 0,40	— 0,80
3	75,22	77,30	+ 2,08	+ 2,77
4	103,02	104,28	+ 1,26	+ 1,22
5	125,00	124,05	— 0,95	— 0,76
6	150,06	152,92	+ 2,86	+ 1,91
7	20,73	21,19	+ 0,46	+ 2,22
8	50,21	51,24	+ 1,03	+ 2,05
9	75,22	76,11	+ 0,89	+ 1,18
10	106,84	106,37	— 0,47	— 0,44
11	125,44	125,25	— 0,19	— 0,15
12	149,60	147,43	— 2,17	— 1,45

Tab. 1 zeigt eine Reihe von Analysen. Der Nickelgehalt der benutzten Standardlösung wurde nach der Dimethylglyoxim-Methode ermittelt.

Der relative Fehler bewegt sich, wie aus der Tabelle hervorgeht, zwischen + 2,77 und — 1,45% und beträgt im Mittel ± 1,37.

Bei den Analysen 1—6 war das Nickel in der Lösung als Chlorid, bei den Analysen 7—12 als Nitrat vorhanden. Man erkennt, daß die Nitratlösungen etwas bessere Resultate gaben als die Chloridlösungen. Merkwürdigerweise liefern Nickelsulfatlösungen etwas größere mittlere Fehler als die Chlorid- oder Nitratlösungen. Aus diesem Grunde ist es ratsam, das Sulfat vor der Analyse mit Hilfe von Bariumnitrat in Nitrat überzuführen.

Zusammenfassung.

Oxydiert man zweiwertiges Nickel mit Kaliumperoxydisulfat bei 24—25° in alkalischer Lösung, so bildet sich beim Zerfall des zuerst entstandenen, unbeständigen $NiO_2 \cdot x\,H_2O$ das krystalline, ziemlich beständige $Ni_2O_3 \cdot x\,H_2O = 2\,NiOOH \cdot (x-1)H_2O$. Durch Trennung des letzteren aus seiner Mutterlauge und darauffolgendes Lösen in Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid wird eine dem Nickel äquivalente Menge Jod freigemacht. Durch Titrieren desselben mit Thiosulfat läßt sich sodann die Menge des Nickels bestimmen.

Literatur.

[1] MELLOR, J. W.: A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry, Vol. XV, 392 (1936). — [2] HÜTTIG, G. F., u. A. PETER: Z. anorg. u. allgem. Chem. **189**, 190 (1930). — [3] BELLUCCI, J., u. E. CLAVARI: Chem. Zbl. **1905**, II, 1156. — [4] HOFMANN, K. A., u. H. HIENDLMAIER: Ber. dtsch. chem. Ges. **1906**, 3184. — [5] DEDE, L., u. HEDWIG ZIERIACKS: diese Z. **124**, 25 (1942). — [6] GLEMSER, O., u. J. EINERHAND: Z. anorg. Chem. **261**, 26, 43 (1950).

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität in Szeged.

Katalytische Studien in der analytischen Chemie*.

II. Mitteilung:

Die jodometrische Bestimmung des Peroxysulfat-Ions mit Hilfe von Mischkatalysatoren.

Von

Z. G. SZABÓ, L. CSÁNYI und HELENE GALIBA.

(Eingegangen am 4. Januar 1952.)

Es ist allgemein bekannt, daß das Peroxysulfat-Ion zu den stärksten Oxydationsmitteln gehört; dieses Oxydationsvermögen äußert sich

* Die erste Mitteilung dieser Serie: Katalytische Studien in der analytischen Chemie. I. Über die Silberkatalyse bei der Reduktion von Nitraten durch Ferrohydroxyd, erschien in Acta Chimica Hungarica, Tom. I., fasc. 1, 117 (1951); vgl. diese Z. **133**, 368 (1951); **134**, 434 (1951).

jedoch nur verhältnismäßig wenigen Stoffen gegenüber sofort. Peroxysulfat reagiert vielmehr mit den meisten reduzierenden Substanzen im Sinne einer Zeitreaktion. Dieses Verhalten hat zu zahlreichen reaktionskinetischen Untersuchungen über den Oxydationsvorgang Anlaß gegeben. Am ausführlichsten wurde die Umsetzung mit Kaliumjodid mit und ohne Katalysator geprüft, aber die bisherigen Ergebnisse ermöglichen über den Mechanismus der Oxydation keine nähere Schlüsse zu ziehen.

Unser Ziel war die Aufklärung des Elektronenübergangsmechanismus der Peroxysulfatreduktion, und dabei tauchte die Notwendigkeit eines genauen und schnell ausführbaren jodometrischen Verfahrens auf. Die in der Literatur[1–13] beschriebenen verschiedenen Ausführungsarten der jodometrischen Persulfatbestimmung entsprachen unseren Anforderungen nicht ganz; deshalb stellten wir nähere Untersuchungen an; diese bezweckten hauptsächlich das Auffinden eines geeigneten Katalysators zur Beschleunigung der Persulfatreduktion. Th. S. Price[14] fand bereits, daß Kupfer- und Eisensalze wirksame Katalysatoren der Persulfat-Jodidreaktion sind, und E. Müller und H. v. Ferber[15] wandten die Katalyse durch Eisen(II)-salz für die analytische Bestimmung des Persulfats an. Bei unseren Versuchen verfuhren wir wie folgt:

In einem 200 ml fassenden Kolben wurde eine bekannte Menge des zu untersuchenden Ions abgemessen, 0,7 g KJ hinzugefügt und mit 20 ml 10%iger Salzsäure angesäuert. Zu diesem Gemisch wurden 10 ml einer 0,2 n Peroxysulfat-Lösung gegeben. Die Zeit wurde vom Augenblick des Zusammengießens der beiden Flüssigkeiten gemessen. Da unser Augenmerk jetzt nur auf das Zeitparameter gerichtet war, wurde nicht das ganze durch das Persulfat freizumachende Jod titriert, sondern nur die Zeit bestimmt, die zur Freisetzung einer mit 19 ml 0,1 n Thiosulfatlösung äquivalenter Jodmenge nötig war. Zweifellos ist die Reaktion eben kurz vor der Beendigung am langsamsten, die Wirkung des Katalysators offenbart sich hier am wenigsten, aber ein beschleunigender oder die Geschwindigkeit herabsetzender Effekt kann auch auf diese Weise bequem erfaßt werden. Die anderen Parameter, mit Ausnahme des Katalysators, wurden selbstverständlich konstant gehalten.

Die Untersuchung der Wirkung der Ionen lieferte folgende Ergebnisse: Die unkatalysierte Probe brauchte zum Reaktionsablauf etwa 56—57 min, also eine erhebliche Zeit.

Bei Anwendung von Kupfer(II)-Ionen vermindert sich die Zeitdauer des Vorganges, wie Tab. 1 zeigt.

Die beschleunigende Wirkung des Katalysators nimmt also bis 3 mg Cu^{2+} zu, dann ist die Verkürzung der Reaktionszeit unbedeutend.

Tabelle 1.

mg Cu^{2+}	Zeit (Minuten)	mg Cu^{2+}	Zeit (Minuten)
0,1	58,42	3,0	8,06
0,5	25,45	5,0	8,03
1,0	14,05	10,0	7,56

Mit zweiwertigem Eisen als Katalysator verkürzt sich die Reduktionszeit ebenfalls, der ganze Effekt ist jedoch weniger bedeutend als bei Anwendung von Kupfer (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

mg Fe^{2+}	Zeit (Minuten)	mg Fe^{3+}	Zeit (Minuten)
0,1	47,50	3,0	18,10
0,5	41,43	5,0	13,43
1,0	29,31	10,0	10,12

Bei einer Gruppe von allgemein als Oxydationskatalysatoren angewendeten Ionen konnte eine geringe Beschleunigung der Reaktion nur dann beobachtet werden, wenn kleine Ionenkonzentrationen angewendet wurden, in größeren Konzentrationen wirken die Metall-Ionen ausgesprochen hemmend.

Die folgende Tabelle zeigt diese verlangsamende Wirkung der Co^{2+}-, Mn^{2+}- und UO_2^{2+}-Ionen.

Tabelle 3. *Katalysator.*

mg	Mn^{2+}	UO_2^{2+}	Co^{2+}
0,1	55′47″	43′20″	51′25″
1,0	63′21″	51′44″	57′30″
5,0	72′50″	59′05″	58′42″
10,0	84′50″	75′02″	71′08″

Gleiche Ergebnisse wurden auch mit anderen Ionen erzielt, so daß nur die Kupfer(II)- und Eisen(II)-Ionen als Katalysatoren in Betracht kommen konnten. Es lag der Gedanke nahe, Ionen auch gemischt anzuwenden und so den Verstärkungseffekt auszunützen. In erster Linie wurde das Kupfer(II)-Eisen(II)-Katalysatoren-Paar untersucht. Dabei haben wir die Konzentration des einen katalysierenden Ions konstant gehalten und nur die des anderen geändert. Zum Beispiel ergab bei konstanten 10 mg Cu^{2+} das stufenweise Zunehmen der Menge des Ferro-Ions die folgenden Reaktionszeiten:

Tabelle 4.

Cu^{2+} mg	Fe^{2+} mg	Zeit (Minuten)	Cu^{2+} mg	Fe^{2+} mg	Zeit (Minuten)
10	0,1	10′	10	3	8′36″
10	0,5	10′30″	10	5	7′35″
10	1	9′30″	10	10	8′00″

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß die Anwesenheit von kleineren Eisenmengen neben dem Kupfer die Reaktion nicht beschleunigt, sondern sogar etwas verlangsamt, während bei dem Einhalten eines

bestimmten Verhältnisses die beschleunigende Wirkung hervortritt. Eine noch größere Zugabe von Eisen(II)-Ion übt keine weitere Wirkung aus.

Ähnliche Versuche wurden auch bei konstanter Eisen(II)-Menge unternommen, wobei die Kupfer(II)-Konzentration zwischen 0,1—10,0 mg geändert wurde:

Tabelle 5.

Fe^{2+} mg	Cu^{2+} mg	Zeit (Minuten)	Fe^{2+} mg	Cu^{2+} mg	Zeit (Minuten)
10	0,1	8′57″	10	3	12′
10	0,5	12′26″	10	5	10′
10	1	14′10″	10	10	6′22″

Es wurden auch andere Katalysatoren-Paare untersucht, so z. B. Cu^{2+}-Mn^{2+}, Fe^{2+}-Mn^{2+}, Cu^{2+}-Co^{2+}, Fe^{2+}-Co^{2+}. Die katalysierende Wirkung des Kupfers wurde sowohl von Mn^{2+} wie von Co^{2+} herabgesetzt, die des Eisens aber etwas verstärkt, und zwar von Mn^{2+} in größerem Maße als von Co^{2+}. Vom Standpunkt einer analytischen Bestimmung ist der Gebrauch des Kupfer-Eisen-Paars am zweckmäßigsten. Ein Nachteil ist allerdings, daß das Kupfer(II)-Ion selbst Jod freimacht, wobei sich Kupfer(I)-jodid bildet. Auch die induzierende Wirkung des Kupfers auf die Luftoxydation ist nicht zu vernachlässigen. Die Schwierigkeiten können aber leicht umgangen werden, wenn man eine bekannte Menge von Kupfersalz zu dem Reaktionsgemisch hinzufügt, ferner die Luft aus dem Reaktionsraum durch Kohlensäureentwicklung verjagt.

Die Geschwindigkeit der Peroxysulfat-Jodid-Reaktion hängt auch noch von den Konzentrationen der Jodid- und Wasserstoff-Ionen ab. Die diesbezüglichen Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Aus den Daten der Tab. 6 und 7 kann man den Verstärkungseffekt des Kupfer-Eisen-Paares gegenüber dem Kupfer allein deutlich sehen.

Tabelle 6.

Cu^{2+} mg	KJ g	Zeit (Minuten)	Cu^{2+} mg	KJ g	Zeit (Minuten)
5	0,50	17′	5	1,00	4′13″
5	0,70	8′3″	5	1,50	2′56″

Tabelle 7.

Cu^{2+} mg	Fe^{2+} mg	KJ g	Zeit (Minuten)
5	1	0,5	17′
5	1	0,7	9′30″
5	1	1,0	3′30″
5	1	1,5	1′42″

Die Reaktionszeit ist hier im Falle von 1,5 g KJ von 2,9 auf 1,7 min herabgesetzt. Eine Vermehrung des Jodidgehaltes der Probe über 1,5 g übt keine günstige Wirkung mehr aus.

Auf die richtige Säurekonzentration konnte auf Grund folgender Ergebnisse geschlossen werden:

Tabelle 8.

0,1 n $S_2O_8^{2-}$-Lösung ml	Cu^{2+} mg	Fe^{2+} mg	0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	10%ige Salzsäure ml	Zeit (Minuten)
20,00	5	1	19,55	11′	5
20,00	5	1	19,59	7′	10
20,00	5	1	19,57	3′	15
20,00	5	1	19,86	10′	20

Wie ersichtlich, ist ein Ansäuern mit 15 ml 10%iger Salzsäure am geeignetesten. Auch im Falle anderer Peroxysulfat-Mengen erwies sich diese Säurekonzentration als richtig.

Die angegebenen optimalen Werte benützend, wurden quantitative Peroxysulfat-Bestimmungen durchgeführt. Die erhaltenen und berechneten Werte stimmen trotzdem nicht überein, die ersteren fielen um einige Prozente zu niedrig aus. Dies und die ziemlich rasche Nachbläuung deutete darauf hin, daß die Reduktion nicht vollständig ablief. Die zunächst auf farblos titrierten Proben wurden nach kurzer Pause weiter titriert, wobei der Luftsauerstoff andauernd vom Reaktionsgemisch ferngehalten wurde. Die Versuche zeigten, daß sich die Peroxysulfat-Jodidreaktion 5 min nach der ersten Entfärbung vollständig abspielt und die Titration dann beendet werden kann.

Arbeitsvorschrift. Katalysatorlösung: 1,2450 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 4,910 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ werden in Wasser zu 250 ml gelöst.

Ausführung der Bestimmung: Man pipettiert in einen 200 ml fassenden Kolben 1 ml der Katalysatorlösung, streut einige Stücke grob zerkleinerten Marmor ein und säuert mit 15 ml 10%iger Salzsäure an ($KHCO_3$ kann nicht verwendet werden!). Hierauf werden 1,5 g Kaliumjodid in die Lösung gestreut, wobei sich etwas Kupfer(I)-Jodid niederschlägt. Zu dem so vorbereiteten Katalysatorgemisch wird die zu bestimmende Peroxysulfat-Lösung gemessen, deren S_2O_8-Gehalt in den Grenzen von 7—270 mg schwanken kann. Das freigemachte Jod wird sofort mit 0,05 n oder 0,01 n Thiosulfatlösung titriert, als Indicator wird Stärke zugesetzt. Nach der ersten Entfärbung der Jodstärke wartet man 5 min und vollendet dann die Titration. Man achte darauf, daß die Kohlendioxydentwicklung während des ganzen Verfahrens nicht aufhört.

In dem so erhaltenen Thiosulfat-Verbrauch ist auch die Menge des vom Kupfer(II)-salz freigemachten Jodes mit inbegriffen. Diese Menge kann rechnerisch ermittelt und so als Korrektur abgezogen werden, es ist aber viel zweckmäßiger, wenn man diesen Thiosulfat-Verbrauch in

einigen Blindversuchen ermittelt. Die Ergebnisse einiger Beleganalysen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 9.

Einwaage $K_2S_2O_8$ mg	Angewendet Cu^{2+} mg	Angewendet Fe^{2+} mg	Angewendet 10%ige Salzsäure ml	Verbraucht n	Verbraucht $Na_2S_2O_3$-Lösung ml*	Gefunden $K_2S_2O_8$ mg	Differenz %
270,6	5	1	15	0,05	39,72	269,4	— 0,44
270,6	5	1	15	0,05	40,06	270,7	+ 0,03
134,4	5	1	15	0,05	19,92	134,6	+ 0,16
134,4	5	1	15	0,05	19,87	134,2	— 0,15
69,39	5	1	15	0,05	10,27	69,4	+ 0,01
67,65	5	1	15	0,05	10,02	67,7	— 0,09
13,4	5	1	15	0,01	9,91	13,39	— 0,08
13,4	5	1	15	0,01	9,94	13,4	0,00
6,76	5	1	15	0,01	4,98	6,74	— 0,30
6,76	5	1	15	0,01	4,99	6,75	— 0,15

* Die angeführten Zahlen enthalten den Leerwert (1,67 ml 0,05 n und 8,17 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung) nicht mehr.

Die praktische Anwendbarkeit der Methode wurde in Anwesenheit zahlreicher fremder Ionen geprüft. Die Resultate dieser Versuche können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die folgenden Ionen stören die nach der oben angegebenen Vorschrift ausgeführte Methode nicht: Quecksilber(II), Cadmium, Zinn(IV), Chrom(III), Nickel, Kobalt(II), Mangan(II), Zink, Magnesium, Barium, Rhodanid, Phosphat, Borat, Silicat, Chlorat, Perchlorat, Nitrat, Bromid, Cyanid, Molybdat, Fluorid und Acetat.

2. Folgende Ionen hemmen die Reaktion und verlängern daher die Versuchsdauer beträchtlich: Thallium(I), Molybdän(VI), Silber(I), Wolfram(VI), Quecksilber(I), Antimon(III). Die Reaktionszeiten sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

Tabelle 10.

mg	Tl^+	Mo^{6+}	Ag^+	W^{6+}	Hg_2^{2+}	Sb^{3+}
0,1	73′20″	70′	73′	79′	61′	66′
1	74′	81′	79′	80′	68′	68′
5	76′	92′	80′	83′	69′	72′
10	78′	122′	89′	94′	84′	74′

3. Das Verfahren wird selbstverständlich von oxydierenden oder reduzierenden Substanzen gestört. Von diesen sind die letzteren belanglos, die oxydierenden Ionen können durch entsprechende Methoden beseitigt oder in Rechnung gezogen werden.

Das Arsen nimmt eine besondere Stellung ein. Seine Wirkung ähnelt einer Katalysatorvergiftung. Die Eisen(II)-cyanid- und Eisen(III)-cyanid-Ionen schlagen die Katalysatoren nieder, die Quecksilber-, Blei- und Wismut-Ionen verbrauchen das zugesetzte Jodid und der gebildete Niederschlag adsorbiert teilweise das freiwerdende Jod.

Da aber diese störenden Ionen fast nie mit den Peroxysulfaten zusammen vorkommen, so kann von einer ernsteren Einschränkung der Methode kaum gesprochen werden.

Literatur.

[1] Laska, F.: Chem. Listy **31**, 402 (1937). — [2] Bodin, M. A.: Zavodskaja Lab. **7**, 1248 (1938). — [3] Gopala Rao, G., u. a.: Current Sci. **13**, 319 (1944). — [4] de Jong, D. J.: Pharm. Weekblad **83**, 596 (1948). — [5] Rius, A., u. C. Zulueta: Ann. Real. Soc. Espan fis. y quim. **4413**, 923 (1948). — [6] Gopala Rao, G., u. a.: Proc. Natl. Inst. Sci. Indian **11**, 331 (1945). — [7] Kurtenacker, A.: diese Z. **88**, 171 (1932). — [8] Lubarsky, G. D., u. M. G. Dikowa: diese Z. **81**, 450 (1930). — [9] King, C. V., and E. Jette: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 608 (1930). — [10] Lubarsky, G. D., u. M. G. Dikowa: J. Russ. Phys. Chem. Soc. **60**, 735 (1928). — [11] Zombory, L.: diese Z. **73**, 217 (1928). — [12] Schwicker, A.: diese Z. **74**, 433 (1928). — [13] Kurtenacker, A., u. H. Kubina: diese Z. **83**, 14 (1931). — [14] Price, Th. S.: Z. phys. Chem. **27**, 487 (1898). — [15] Müller, E., u. H. v. Ferber: diese Z. **52**, 195 (1913).

Prof. Dr. Z. G. Szabó, Szeged, Dóm-tér 2/a, Ungarn.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Polarographie. Bei einer von H. W. Hodgson und J. H. Glover[1] beschriebenen *Tropfelektrode* kommt das reine Meßquecksilber nicht mit Gummi in Berührung, ohne daß dadurch der Nachteil einer erhöhten Zerbrechlichkeit des Gerätes auftritt, wie es bei anderen Konstruktionen, die das gleiche Ziel verfolgen, meist der Fall ist. Dies wird dadurch erreicht, daß das zur Einstellung des Druckes dienende Quecksilber sich in einem besonderen Gefäß B (s. Abb. 1) befindet, welches das Meßquecksilbergefäß A als Mantel umgibt. Mit dem Rohransatz am unteren Ende des Mantels ist mittels eines starkwandigen Gummischlauches ein Niveaugefäß verbunden. Durch Heben und Senken des letzteren wird das im inneren Gefäß A befindliche Quecksilber im zentralen Steigrohr auf die erforderliche Höhe gebracht. Mantel und Meßquecksilbergefäß sind durch Schliff miteinander verbunden. A. Eichler.

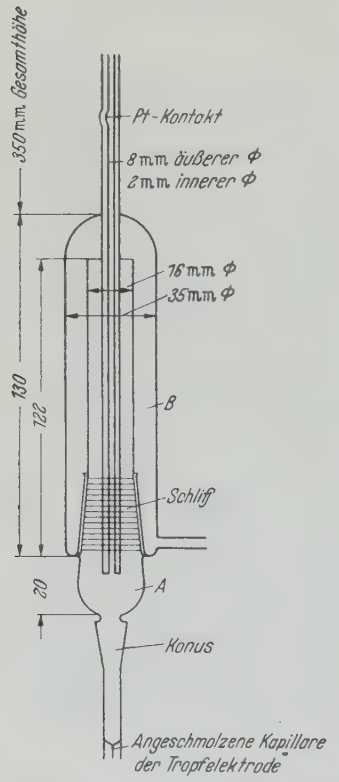


Abb. 1. Kopfstück zur Quecksilbertropfelektrode nach Hodgson und Glover.

D. Cozzi und S. Vivarelli[2] haben *die Oxydation des Arsens(III) an der Quecksilbertropfelektrode* eingehend untersucht. Nach I. M. Kolthoff[3] werden dreiwertiges Arsen und Antimon in alkalischer Lösung anodisch oxydiert; die anodische Stufe in der Form eines Maximums ist im Intervall $0,9 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ der Konzentration des Elementes proportional. Verwendet man 1,6 m natronalkalische Arsenitlösung mit Seignettesalzzusatz (0,25 m) und fügt 1 ml alkoholische Lösung von $1‰$ Thymolphthalein je 100 ml Flüssigkeit zu, so erhält man sogar eine regelmäßige Welle, die gut meßbar ist und die durch geringe Cl-Mengen nicht gestört wird. Das Halbwellenpotential ist der Nernstschen Theorie entsprechend von der OH^--Konzentration abhängig. Malate und Succinate beeinflussen das Halbstufenpotential nicht, Tartrate nur bei Konzentrationen über 10^{-1} m. Bei höheren Konzentrationen wird das Halbwellenpotential zu negativeren Werten verschoben, es tritt also keine Komplex-

[1] Analyst (London) **76**, 380 (1951).

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 215 (1951).

[3] I. M. Kolthoff, and R. L. Probst, Analytic. Chemistry **21**, 753 (1949); vgl. diese Z. **131**, 282 (1950).

bildung wie bei Erythrit und Mannit ein; vor allem bei Anwesenheit von d-Tartraten wird offenbar die Aktivität der Hydroxylionen erhöht.

Die Arsenwelle wird in alkalischer Lösung und bei Anwesenheit von Tartrat weder durch Fe^{2+} noch durch Cu^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+} oder Pb^{2+} gestört. Neben Sb^{3+} kann As^{3+} bei niedriger Tartrat- aber hoher Natronlauge-Konzentration zuverlässig bestimmt werden.

Die konduktometrische Analyse mit gleichgerichteter Radiofrequenz kann nach G. G. Blake[1] auch auf höhere Konzentrationen und Leitfähigkeiten der Meßlösungen ausgedehnt werden, wenn der Elektrodenabstand verstellbar eingerichtet wird. Sind Kopplung und Stromdurchgang durch die Meßzelle konstant, so lassen sich mit steigendem Elektrodenabstand exponentiell zunehmend größere Konzentrationen analysieren.

Die Verbesserung des früher beschriebenen Gerätes wird angegeben[2]. K. Cruse.

Eine Verdünnungsmethode mit stabilen Isotopen zur Bestimmung der Nicotinsäure beschreiben N. R. Trenner, R. W. Walker, B. Arison und C. Trumbauer[3]. Die Methode ist gekennzeichnet durch den Zusatz einer bekannten Menge reiner Deuteronicotinsäure zur Untersuchungssubstanz, Veresterung der Mischung und qualitative Isolierung einer reinen Probe der Methylnicotiate. In dieser Probe wird dann das Verhältnis von proto-Nicotiat zu deutero-Nicotiat durch direkte *Infrarot-Spektrophotometrie* bestimmt. Die Deuteronicotinsäure wird aus Deuteroschwefelsäure (99,8%ig) wie folgt bereitet: 4 g reine Nicotinsäure und 25 ml 80 Gew%ige D_2SO_4 in D_2O werden im Einschlußrohr 90—120 Std bei 300° C gehalten. Dann kühlt man ab, spült mit H_2O in einen Erlenmeyer (im Eisbad) und gibt 60 ml 30%ige Natronlauge langsam unter Umrühren zu. Endlich wird auf p_H 2—3 eingestellt, und die wäßrige Lösung mit Äthylacetat 24 Std ausgezogen. Nach Verdampfen des Äthylacetates nimmt man den Rückstand mit möglichst wenig kochendem Wasser auf, entfärbt mit Tierkohle, filtriert heiß und läßt auskrystallisieren. Umkrystallisation aus heißem Äthanol. Ausbeute 83% Deutero-Verbindung. Smp. 234—235,5° C.

Die Darstellung des Methylesters erfordert für 1 g Substanz 10 ml Methanol und 1,5 ml rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) und 1stündiges Erhitzen auf dem Dampfbad unter Rückfluß. Nach Überführen in einen Scheidetrichter werden 20 ml Neutralisationsgemisch (115 ml 6 n NH_4OH und 60 g Ammonsulfat werden zu 200 ml gelöst) zugesetzt und 2mal mit je 100 ml Petroläther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden auf 20 ml eingeengt, mit Kohle behandelt und filtriert. Das Filtrat soll 28 ml nicht übersteigen. Beim Kühlen auf 0° C erscheinen Krystalle in 2 Std. Fp. nach Trocknen bei 20° C im Vakuumexsiccator: 41—42° C. Ausbeute 70%.

Zur Spektrophotometer-Bestimmung wurde ein Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer Typ 12 A verwendet. Alle Messungen wurden auf 13,50 μ bezogen. Das Methyl-trideutero-nicotiat wurde in Schwefelkohlenstoff (50 mg/ml) zur Messung gebracht und gegen Benzol gemessen. Das Beersche Gesetz wird streng befolgt.

$$\log R = d = 0{,}680\ P_T - 0{,}305,$$

wobei R das Verhältnis der Durchlässigkeit der unbekannten Lösung zur Durchlässigkeit des Benzolbezugsstandards ist. d ist die Extinktion, P_T die Prozentzahl Deuterokomponente in der Analysenprobe. Die Abweichung beträgt durchschnittlich $\pm$ 0,2%.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 241 (1951).

[2] G. G. Blake: J. Sci. Instr. **22**, 174 (1945) und Analyst **75**, 32 u. 689 (1950); vgl. diese Z. **133**, 199 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 487 (1951).

Die Berechnungsformel lautet:

$$F = \frac{W_T(1 - P_T)}{W_S \cdot P_T} \cdot 100,$$

dabei ist: F = Gew.% Nicotinsäure in der Substanz, P_T = % Deuteroverbindung in der Substanz, W_S = Gewicht der genommenen Probe und W_T = Gewicht des zugegebenen Indicators, das zu W_S zugegeben wurde. — Belegeanalysen werden mitgeteilt. J. Rasch.

Radiometrische Titrationen mit radioaktivem Silber als Indicator beschreibt A. Langer[1]. Alkalichlorid, -bromid und -jodid löst man zu 50 ml und titriert mit einer 0,01 n radioaktiven Silbernitratlösung unter Benutzung einer 5 ml-Mikrobürette, wobei nach jedem Zusatz der Maßlösung die Radioaktivität der vom Niederschlag getrennten Lösung vermittels eines besonders konstruierten Zählers zu bestimmen ist. Die Radioaktivität, gemessen in Impulsen je Minuten und umgerechnet auf das Anfangsvolumen von 50 ml, wird gegen die Volumina Maßlösung aufgetragen. Man erhält eine aus zwei geraden Ästen bestehende Kurve. Der Schnittpunkt entspricht dem Äquivalenzpunkt. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 2%. Die radioaktive Silberlösung stellt man wie folgt her: Durch Beschuß von Palladium mit Protonen erhält man radioaktives Silber. Nach Zugabe einer ammoniakalischen Lösung von inaktivem Silber, das als Träger dient, wird das Palladium elektroplattiert. Nun löst man das Silber in Salpetersäure und fügt einen Teil dieser hochradioaktiven Lösung zu der 0,01 n Silbernitratlösung, die in üblicher Weise einzustellen ist. Die anfängliche Radioaktivität der Lösung soll im Bereich von einigen tausend Impulsen je Minute liegen. Bei der Halbwertzeit des radioaktiven Silbers von 45 Tagen fallen Emissionsverluste während der Analysendauer nicht ins Gewicht.

Da die Bestimmung von vielen Punkten der Kurve recht umständlich ist, schlägt der Verfasser zur Vereinfachung vor, nur 2 Punkte des steil ansteigenden Astes der Kurve zu bestimmen und aus den Koordinaten dieser Punkte die Lage des Äquivalenzpunktes zu berechnen. Hat man Z_1 Impulse beim Punkt P_1 und Z_2 Impulse beim Punkt P_2 gezählt und betragen die zugehörigen Mengen Silbernitratlösung V_1 bzw. V_2 ml, dann ergibt sich an Hand der Kurve aus der Ähnlichkeit von Dreiecken und bei Vernachlässigung der sehr kleinen Ordinate des Äquivalenzpunktes, daß dieser nach der Beziehung

$$\ddot{A}_p = \frac{Z_2 V_1 - Z_1 V_2}{Z_2 - Z_1} \text{ ml}$$

zu berechnen ist. Auch der inverse Fall der Titration von radioaktiver Silberlösung mit Alkalihalogenidlösung und der der Titration von radioaktiver Halogenidlösung mit radioaktiver Silberlösung kann in ähnlicher Weise behandelt werden.

Silber in Silberhalogeniden bestimmt der Verfasser nach der Methode des radioaktiven Austausches. Man gibt das Silberhalogenid zur radioaktiven Silberlösung, deren Silbergehalt Ag_L und deren anfängliche Radioaktivität Z_1 beträgt. Dann schüttelt man bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes und bestimmt neuerdings die Radioaktivität der Lösung Z_2. Da im radioaktiven Gleichgewicht das Verhältnis von radioaktivem zu nicht aktivem Silber im Niederschlag und in der Lösung das gleiche ist, kann man das Silber des Halogenids Ag_{Hlg} nach der leicht ableitbaren Beziehung

$$Ag_{Hlg} = Ag_L \left(\frac{Z_1}{Z_2} - 1 \right)$$

berechnen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens beträgt wiederum $\pm$ 2%. R. Lang.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1288 (1950).

Zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd, das bei der Strahlenwirkung verschieden ionisierender Strahlung auf H_2O und wäßrige Systeme entsteht, ist von verschiedenen Autoren die H_2O_2-Nachweisreaktion mittels $Ti(SO_4)_2$ weitgehend verwendet worden. Leider ist bei der in jedem Fall zu erwartenden geringen Ausbeute die Reaktion auf große Strahlendosen beschränkt. 2,3 μg H_2O_2 gibt die untere Nachweisgrenze an. Dies entspricht einer Dosisleistung von 45000 r (Röntgeneinheiten). Durch indirekte Bestimmungsmethoden, z. B. durch enzymatische, wie die von Dale angegebenen, kann man zwar kleinere Mengen H_2O_2 nachweisen, die Methoden sind aber nicht einfach zu handhaben. Das Prinzip der von D. J. Savage[1] vorgeschlagenen Methode besteht aus der Oxydation des J^- durch H_2O_2 zu J_2, welches über die Stärkereaktion colorimetriert wird. — An Hand von H_2O_2-Standardlösungen, die 0,001 m Ammoniummolybdat als Katalysator enthalten, werden Absorptionskurven der Stärke-Blaufärbung aufgenommen und die Resultate mitgeteilt. Es gelingt, eine Menge von 0,05 μg H_2O_2 in 1 ml Lösung mit weniger als 5% Fehler zu bestimmen. Bisherige Bestimmungen erforderten eine Dosisleistung von etwa 45000 r. Verfasser erreicht den Nachweis schon bei etwa 4000 r.

Für die Bestimmung von radioaktivem Jod in biologischem Material beschreiben J. E. Rall, H. W. Johnson, M. H. Power und A. Albert[2] ein schnell auszuführendes Verfahren. Das organische Material wird mit $KMnO_4$, starker H_2SO_4 und wenig inaktivem Jod als Träger durch Erhitzen auf 190° aufgeschlossen. Die Destillation des Jodes wird in einem von A. L. Chaney[3] angegebenen Apparat durchgeführt unter Verwendung von Li-Arsenit und Oxalsäure. Das Destillat wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und die Radioaktivität in kleinen Ni-Schälchen unter dem Fenster-Zählrohr gemessen. Die Arbeitsmethode wurde an Proben bekannter Aktivität kontrolliert, um Verluste durch Adsorption an Gefäßen und Pipetten abschätzen zu können. Durchschnittlich wurden 94—103% der Aktivität in verschiedenen Organflüssigkeiten wiedergefunden. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 3×10^{-5} μC ^{131}J pro ml Serum.

Über die radiochemische Bestimmung von Astatin in biologischem Material stellten W. M. Garrison, J. D. Gile, R. D. Maxwell und J. G. Hamilton[4] Untersuchungen an. Bekanntlich wird Astatin, ähnlich dem Jod, in der Schilddrüse gespeichert. Dabei könnte die α-Strahlung des 7,5 h ^{211}At wegen der örtlichen Begrenzung therapeutische Bedeutung erlangen. ^{211}At entsteht durch Beschießen von Wismut mit hochenergetischen α-Teilchen in $(\alpha, 2n)$ Reaktion. Als α-strahlende Verunreinigung muß auf die Abtrennung des mit entstehenden ^{120}Po geachtet werden. Obgleich ^{211}At auch 80 kev γ-Strahlen aussendet, werden zur empfindlichen Messung nur die α-Strahlen herangezogen. Das Empfindlichkeitsverhältnis α/γ-Strahlenmessung wird zu 850 angegeben. — Organisches Material wird mit $HClO_4$ und HNO_3 oxydiert. At bleibt so in Lösung vorzugsweise in der höchsten Oxydationsstufe. Nach der Oxydation wird die HNO_3 abdestilliert, die $HClO_4$-Lösung gekühlt und mit H_2O verdünnt. Ausführung hinter Sicherheitsglas.

Von 3 verschiedenen Abtrennungsverfahren befriedigte der Weg, das At mit Te als Träger niederzuschlagen, am meisten. Aus 3 n $HClO_4$-Lösung wird mit 5 mg Te (als tellurige Säure zugegeben) in Gegenwart von HCl mit SO_2 metallischem Te ausgefällt. Dieser Niederschlag trägt quantitativ At und wird abzentrifugiert, gewaschen und nach dem Trocknen bei 70° C zur α-Strahlenmessung gebracht.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 224 (1951).
[2] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **75**, 390 (1950).
[3] Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **12**, 179 (1940).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 204 (1951).

Neben dieser Abtrennmethode wurde auch die elektrolytische Abscheidung des Astatin auf Silberblechen versucht. Dabei zeigte sich, daß ähnlich der Poloniumgewinnung eine quantitative Abscheidung aus 3n $HClO_4$ möglich ist. Organisches Gewebe wird, wie beschrieben, naß verascht, die HNO_3 abgetrieben. In der 3 n verdünnten $HClO_4$ wird eine Ag-Folie 30 min gedreht. Die Abscheidungsgeschwindigkeit wird in einer Tabelle aufgeführt.

Über die Trennung von Radium D, Radium E und Polonium mit Hilfe der Dithizonate stellten G. Bouissières und Ch. Ferradini[1] Versuche an. Der sogenannte aktive Niederschlag der Radiumemanation Ra (D + E + F) (Blei, Bi, Po) wurde bei bekanntem p_H-Wert in einem kleinen Schütteltrichter mit Chloroform einige Minuten geschüttelt und dann getrennt. — Auf dem Wasserbad wurde eingedampft und die Aktivität der α-, β- oder γ-Strahlen an entsprechenden Geräten gemessen. (α-Strahlenmessung mittels Ionisationskammer und Quadrantenelektrometer.) Es wurde sichergestellt, daß der Verteilungskoeffizient für jedes Radioelement zwischen wäßriger und organischer Phase gleichblieb.

Ra-D läßt sich bei p_H 9 gut extrahieren, bleibt dagegen bei p_H 3 praktisch vollkommen in wäßriger Lösung.

Ra-E. Hier macht sich außerdem ein Einfluß des Anions auf die Extraktion bemerkbar. In HCl-saurer Lösung ist die Ausbeute bei p_H 1 = 97%, bei p_H 0 aber nur 2%. In salpetersaurer Lösung beträgt die Extraktion bei p_H 0 noch 80%, bei p_H 4,5 erreicht sie ein Maximum.

Po wird bei p_H 0—5 mit $CHCl_3$ und Dithizon extrahiert. Im Gegensatz zu Bi macht sich hier kein Unterschied bei der Anwendung von HCl oder HNO_3 Lösung bemerkbar. Auf Grund dieser experimentellen Befunde schlagen die Autoren das Extraktionsverfahren zur Gewinnung des Ra-D aus alten Radonröhren vor und beschreiben den Arbeitsgang. Weiterhin wird die Reinigung und Gewinnung von starken Ra-E-Präparaten auf diesem Wege vorgeschlagen, der nach Ansicht der Verfasser einige Vorteile gegenüber den klassischen Methoden, wie größeren Zeitgewinn und trägerfreie Isolierung bringt.

Reines Polonium gewinnt man durch Extraktion der 0,3—0,5n HCl-sauren aktiven Lösung mit Chloroform-Dithizon und nachfolgendem Waschen mit 0,5 n Salzsäure. — Durch Ausschütteln der Po-Chloroformlösung mit 4 n Salzsäure bekommt man dieses quantitativ in die Salzsäure. W. Herr.

Chemiluminiscente Indicatoren. F. Kenny und R. B. Kurtz[2] fanden, daß das sogenannte Siloxen, ein Hydrolyseprodukt des Calciumsilicides von der Bruttoformel $(Si_6H_6O_3)_n$ als Indicator dienen kann. Es hat die Eigenschaft, in Gegenwart eines Oxydationsmittels Licht auszusenden. Versetzt man die zu titrierende Lösung mit einem ganz kleinen Überschuß an Oxydationsmitteln über den stöchiometrischen Endpunkt hinaus, so leuchtet die ganze Lösung auf. Zur Herstellung des Indicators versetzt man 5 g fein gepulvertes technisches Calciumsilicid in einem umhüllten Gefäß unter Rühren mit 50 ml konz. Salzsäure, fügt nach Beendigung der heftigen Reaktion weitere 25 ml konz. Salzsäure zu, erhitzt 5 min lang unter Rühren zum Sieden, verdünnt mit 150 ml Wasser, erhält weitere 5 min im Sieden, gießt die gelbe Suspension von unzersetztem Calciumsilicid ab durch einen Büchner-Trichter, wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet schließlich auf einer porösen Platte. Das Siloxen ist trocken nur wenige Tage, unter verdünnter Salzsäure etwas länger haltbar.

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **4**, 610 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 693 (1950).

Man verwendet für jede Titration, die in verdunkeltem Raum auszuführen ist, etwa 100 mg Indicator. Bei der Titration von Eisen(II)-salz mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung beträgt der mittlere Fehler etwa 0,08%, wenn der Indicatorfehler von 0,15% in Abzug gebracht wird. Das Verfahren eignet sich für die Untersuchung stark gefärbter (z. B. kobalthaltiger) Lösungen.

In einer weiteren Arbeit beschreiben F. KENNY und R. B. KURTZ[1] eine für die Ausführung der Titration geeignete Dunkelkammer. Es ist dies ein lichtdichter Kasten, in welchen das Titrationsgefäß gestellt wird und durch dessen Deckel ein Rührer und das Abflußrohr der Bürette lichtdicht eingeführt werden. Man beobachtet durch ein Guckloch. Bei der Titration von mit Chrom(III)-salz dunkel gefärbter Eisen(II)-salzlösung mit Cer(IV)-sulfatlösung betrug die Genauigkeit 0,33%, in chromfreier Lösung 0,13%. R. LANG.

Der Luminolindicator, bestehend aus Luminol (5-Amino-2,3 dioxy-1,4-phthalazindion), Hämoglobin und Wasserstoffperoxyd, stellt nach F. KENNY und R. B. KURTZ[2] einen chemiluminiscenten Säure-Basen-Indicator dar, der mit Vorteil da angewandt werden kann, wo wegen starker Färbung der Lösung Farbindicatoren nicht anwendbar sind und gleichzeitig die potentiometrische Titration nicht möglich ist. Der Indicator sendet fast genau am stöchiometrischen Endpunkt der Titration von 0,1 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge Licht aus.

Die Kombination Luminol-Hämoglobin-H_2O_2 wird deswegen angewandt, weil sie besonders empfindlich gegen kleine p_H-Änderungen ist. Bei jeder Titration wurden 40 mg Luminol, 30 mg Hämoglobin und 6 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Die Lichtaussendung beginnt etwa bei p_H 7 und erreicht ihre größte Intensität bei etwa p_H 12—12,7. Da während der Titration das Luminol zerstört wird, ist die Indicatorreaktion irreversibel. Die Titration einer Base mit Säure läßt sich daher nur so durchführen, daß zunächst Säure im Überschuß zugesetzt und dann mit Lauge zurücktitriert wird. Die Genauigkeit der Titration ist etwa halb so groß wie bei der Titration mit Phenolphthalein (durchschnittliche Unsicherheit 1,2‰ gegenüber 0,6‰ bei der Phenolphthaleintitration). Der Titrationsendpunkt ist auch bei Gegenwart stark gefärbter Stoffe nicht wesentlich unschärfer zu erkennen. W. DEWALD.

Papierchromatographie. Auf die *Stoffgruppe der Nucleinsäuren und verwandter Verbindungen* ist die papierchromatographische Technik wegen der hierbei ausnutzbaren, charakteristischen Fluorescenzeffekte schon mehrfach und mit gutem Erfolg angewendet worden. Die dennoch bestehenden Mängel und Schwächen älterer Arbeitsweisen lassen sich nach R. MARKHAM und J. D. SMITH[3] durch folgende Variante beheben, die zugleich den Vorteil bietet, auch *Purin- und Pyrimidinderivate* verschiedenster Art und viele andere Verbindungen von biologischem Interesse mitzuerfassen. Nach der genannten Arbeit werden *durch das getrocknete Chromatogramm hindurch* Kontaktdrucke mit gefiltertem UV-Licht von etwa 260 mμ angefertigt. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberbogenlampe „Hanovia Homesun" mit hoher Emission bei 253,7 mμ, deren Strahlung zusätzlich nach BOWEN gefiltert wird. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme kann durch Ausschneiden der Tüpfel anhand der photographischen Orientierung mit nachfolgender spektrophotometrischer Bestimmung vorgenommen werden. Für 18 verschiedene Verbindungen (u. a. *Hypoxanthin, Xanthin, Harnsäure, Theophyllin, Theobromin, Coffein, Adenin, Guanin, Adenosin, Uracil)* und mehrere Lösungsmittel werden R_f-Werte angegeben. Pyrimidine wandern schneller als die entsprechenden Purine

[1] Analytic. Chemistry **23**, 382 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 339 (1951).
[3] Biochemic. J. **45**, 294 (1949).

(Uracil schneller als Xanthin, Cytosin schneller als Guanin). Es wird versucht, Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, wobei z. B. festgestellt wird, daß die Aminoderivate in ammoniakalischer Lösung viel schneller wandern als die entsprechenden OH-Verbindungen; in saurem Medium ist die Verschiedenheit sehr viel geringer oder es ist das R_f-Verhältnis sogar umgekehrt. Mit wachsender Zahl der OH-Gruppen (Hypoxanthin → 6,8-Dioxypurin → Harnsäure) nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. R. Klockmann.

E. M. Brumberg[1] beschreibt einen *Apparat zur Papierchromatographie* und chemischen Tüpfelanalyse im ultravioletten Licht (Ultrachemiskop). Das Ultrachemiskop besteht aus einem flachen Kasten, in welchem eine Quecksilberlampe in Uviolglas untergebracht ist. Im oberen Kastendeckel in unmittelbarer Nähe der Hg-Lampe befindet sich ein schmales Lichtfilter aus dunklem Purpurglas, das die sichtbaren Strahlen der Lampe absorbiert, aber die ultravioletten Strahlen von den Wellenlängen 410—240 mμ durchläßt. Das zu untersuchende Filterpapier wird auf das Lichtfilter gebracht und mit einem Leuchtschirm fest angedrückt. Auf dem Leuchtschirm treten an Stellen der Substanzanreicherung auf dem Filterpapier Schatten auf. Der Leuchtschirm besteht aus einer Glasplatte, die auf der unteren Seite mit 3 dünnen Schichten fluorescierender Substanzen bedeckt ist. Die äußere Schicht wird nur von ultravioletten Strahlen $\lambda = 270$ mμ und kürzer erregt, die zweite Schicht von $\lambda = 320$—270 mμ, die dritte Schicht von $\lambda = 400$ bis 320 mμ. Die Apparatur wurde bei der chromatographischen Trennung von *Nucleinsäuren*, *Nucleoproteiden* und anderen industriellen *Purin- und Pyrimidinbasen* angewandt. Bei den Tüpfelreaktionen auf Filterpapier bilden sich meist Substanzen starker Absorption im bestimmten Gebiet des ultravioletten Spektrums und dadurch entsteht ein Schatten von bestimmter Färbung auf dem dreischichtigen Leuchtschirm. Zum *Nachweis von Zink* ist die Tüpfelreaktion mit Natriumsulfid sehr geeignet. Das gebildete Zn-sulfid absorbiert auch in sehr dünnen Schichten außerordentlich stark ultraviolette Strahlen beginnend von 340 mμ. Schwefelverbindungen oder Hydroxyde anderer Elemente sind in dem Gebiet $\lambda = 340$ mμ durchsichtig und stören daher die Bestimmung von Zink nicht. *Aluminium* kann in der zinkhaltigen Lösung durch Luminescenz-Capillarreaktion mit Morin bestimmt werden. Durch Drehen des Ultrachemiskopes um 90° in vertikale Lage können auch Reaktionen in flachen Quarzküvetten untersucht werden.

A. Trofimow.

Die *zirkuläre Papierchromatographie* beschreibt S. Rosebeek[2]. Er verwendet ein Rundfilter von 25 cm Durchmesser, in dessen Mitte er ein oder mehrere Tropfen der zu untersuchenden Lösung (in seinem Falle ein *Aminosäurengemisch*) aufbringt. In einem Porzellanschälchen befinden sich 4 ml des Elutionsmittels. Ein Papierkegel, hergestellt aus einem Rundfilter von 5 cm Durchmesser, wird in dieses Schälchen gebracht. Das Rundfilter mit der zu untersuchenden Substanz wird nun so aufgelegt, daß sein Mittelpunkt gerade die Spitze des Kegels berührt, so daß über diese Spitze das Elutionsmittel sich ausbreiten kann. Wenn nötig kann man das Rundfilter mit einem Glasring beschweren. Das Ganze wird in einen Exsiccator gestellt, der Wasser enthält. Die verschiedenen Komponenten des im Mittelpunkt aufgetragenen Gemischs wandern in Form konzentrischer Ringe. Als Elutionsmittel für Aminosäuregemische hat sich nach den Erfahrungen des Verfassers eine Mischung aus 16 Teilen Phenol, 16 Teilen Wasser, 40 Teilen Eisessig und 128 Teilen Butanol bewährt. Auch wäßriges Pyridin ist für manche Fälle geeignet. Auch bei dieser

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (Ber. Akad. Wiss. USSR.) **72**, 885 (1950) [Russisch].

[2] Chem. Weekbl. **46**, 813 (1950). Vgl. auch L. Rutter, Analyst **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53, (1952).

Modifikation der Papierchromatographie läßt sich der R_f-Wert der einzelnen Komponenten bestimmen. Zur Entwicklung des Chromatogramms verwendet er Ninhydrin und Alloxan. Zur Erkennung von *Prolin* und *Oxyprolin* ist die Blaufärbung mit Isatin geeignet. L. Acker.

Die papierchromatographische Methode zur Trennung von Substanzgemischen verknüpften R. H. Müller und E. N. Wise[1] *mit einer radiometrischen Messung.* Der Papierstreifen wird langsam an einem Zählspalt der Kammer vorbeigeführt. Es wird dadurch möglich, farblose, aber mit radioaktivem Indicator gekennzeichnete Zonen im Chromatogramm zu erkennen. Gegenüber der autoradiographischen Entwicklung des Chromatogrammes besitzt die Meßmethode den Vorteil sehr großer Zeitersparnis und mehrfacher Genauigkeit. Die Meßanordnung wird kurz skizziert und ein mittels radioaktivem Kohlenstoff aufgenommenes Chromatogramm aufgezeigt.

Die Apparatur arbeitet vollautomatisch. Der Nulleffekt liegt bei etwa 70 Teilchen pro Minute. W. Herr.

H. P. Kaufmann[2] gibt eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse, die *auf dem Fettgebiet mit Hilfe der Chromatographie* erzielt worden sind. Danach ist es möglich, Fettsäuren und Glyceride untereinander und voneinander zu trennen, Begleitstoffe aus natürlichen Fetten zu isolieren und hochmolekulare Grenzkohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Oxysäuren zu trennen. Nach einer ausführlichen Erörterung der Capillaranalyse und der Papierchromatographie, ihrer Arbeitsweisen, Anwendung und bisherigen Ergebnisse bringt der Verfasser die von ihm selbst gemeinsam mit J. Budwig ausgeführten Versuche auf dem Gebiet der Papierchromatographie.

Zur *Bestimmung von Carotin in Rüböl* löst man 0,5 g Öl in 50 ml Petroläther, trägt auf einen Papierstreifen auf, capillarisiert und macht nach Entwickeln aus Isopropylalkohol mit dem Carr-Price-Reagens durch Blaufärbung sichtbar. 0,5 μg Carotin sind noch festzustellen. Die Papierchromatographie eignet sich auch, um künstliche Farbstoffe von Carotin zu unterscheiden. *Ceres-Orange* färbt sich mit Antimon(III)-chlorid rot-orange, *Ceres-Rot* ergibt in der oberen Zone des Petroläthers auf dem Papier sofort eine intensive Rotfärbung. *Annatto* unterscheidet sich von Carotin durch geringere Capillarität, *Buttergelb* färbt sich mit Antimon(III)-chlorid intensiv rotviolett. — In *Butter* und *Schmalz* kann Carotin mittels Papierchromatographie nur nachgewiesen werden, wenn es in reichlicher Menge zugegen ist. Dann gelingt auch die Unterscheidung von den künstlichen Fettfarben. Bei Anwesenheit von *Vitamin A* neben Carotin zeigt das Capillarbild unterschiedliche Steighöhen. 0,2 I. E. Vitamin A können im Chromatogramm eindeutig identifiziert werden.

Nachweis von Fettsäuren. An dem Auftreten eines Fettflecks auf dem Papier können mit bloßem Auge etwa 50 μg Fett (Ölsäure) erkannt werden. *Schaumtest*[2]: Man versetzt die auf das Papier aufgetropfte Fettsäure mit einer kleinen Menge Kupferacetat und fügt dann ein Gemisch etwa gleicher Teile Ammoniak und Perhydrol zu. Es entwickelt sich lebhaft Sauerstoff, der schon bei wenigen μg Fettsäure zu einem leicht zu beobachtetenden Schaum führt. — Ungesättigte Fettsäuren (Ölsäure, Linolsäure) können auf dem Papier sehr empfindlich erkannt werden an der Fluorescenz fettlöslicher Farbstoffe, z. B. von Rhodamin (Nachweisgrenze etwa 1 μg)[3], an der Reduktion (Grau- bis Schwarzfärbung) von Osmiumtetroxyd

[1] Analytic. Chemistry **23**, 207 (1951).

[2] Fette u. Seifen **52**, 331 (1950); vgl. auch Fette u. Seifen **52**, 713 (1950).

[3] H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen **52**, 713 (1950).

(Empfindlichkeit 5 μg Ölsäure), an der Reduktion von alkalischer Permanganatlösung (Empfindlichkeit 0,1 μg Ölsäure). In einer kalt gesättigten Kupferacetatlösung färben sich Ölsäure und Linolsäure blau. Die blauen Flecken treten nach Herauswaschen des Reagensüberschusses mit Wasser schön hervor (Empfindlichkeit 5 μg Ölsäure). Beim Hängen des Papiers an der Luft, rascher durch kurzes Eintauchen des Papierstreifens in alkalische Permanganatlösung färbt sich der Linolsäurefleck grün, während der Ölsäuretropfen blau gefärbt bleibt. Auch mit Salzen anderer farbiger Metalle geben die ungesättigten Fettsäuren charakteristische Reaktionen[1].

Zur *Trennung der Fettsäuren* werden die Gemische als 2%ige Lösung in reinstem Hexan auf das Papier aufgetragen und mit 1% Wasser enthaltendem Methylalkohol entwickelt. Stearinsäure kann von Ölsäure oder Linolsäure auf diese Art getrennt werden, dagegen wird bei Ölsäure-Linolsäure keine vollständige Trennung beobachtet. Durch Zwischenschalten einer Schranke von Trichloressigsäure, durch Zusatz von 2% Toluol zur Entwicklungsflüssigkeit oder durch Verwendung einer Mischung von Wasser-Methanol-Isopropylalkohol = 45:55:20 lassen sich wesentliche Verbesserungen erzielen.

Die quantitative Ermittlung der Ölsäure ist mit dem Kupferacetat-Reagens in 0,5%iger wäßriger Lösung und Planimetrierung der Retentionslücken möglich. Die klarsten Bilder wurden auf den Papieren Nr. 1104 L und Nr. 1101 L erhalten. Zur besseren Kenntlichmachung der Frontlinie des Reagenses und der Retentionslücken kann das Papier mit Rubeanwasserstoff besprüht werden. Linol- und Stearinsäure geben mit Kupferacetat ebenfalls Retentionslücken.

Gemische von Glyceriden und Fettsäuren wie Rüböl-Ölsäure, Rüböl-Linolsäure werden in Petroläther gelöst und mit 1% Wasser enthaltendem Methylalkohol entwickelt. Sie zeigen im Papierchromatogramm gute Trennungen und lassen sich durch Retentionsanalyse quantitativ auswerten.

Die Trennung eines Fettes von freier Stearinsäure gelingt auf diesem Wege nicht, weil Stearinsäure in Methanol-Wassergemischen kaum wandert. Man erzielt aber eine gute Trennung mit einem Gemisch von Methanol mit 1% Wasser und 1% Isobutylalkohol als Entwicklungsflüssigkeit, ferner mit Zusätzen von 1% Eisessig, 1% Tetrachlorkohlenstoff oder 0,5% Chloroform-Eisessig zur Methanol-Wasser-Mischung.

Die Trennung von Glyceriden selbst wurde bisher erhalten beim Lösen in Petroläther und Entwickeln mittels Methanol-Wasser mit 1% Isobutylalkohol oder 1% Essigsäure. Zur vollständigen Trennung sind mindestens 48 Std notwendig. Die unterschiedliche Jodzahl der Glycerid-Zonen kann besonders schön beobachtet werden durch Aufsteigen einer Bromlösung von H. P. Kaufmann nach Art der Retentionsanalyse. Als aufsteigendes Reagens dient eine Verdünnung der 0,2 n Stammlösung aus natriumbromidgesättigter, absolut alkoholischer Methanollösung auf eine 0,02 n Bromlösung. Der Bromdampf darf nicht zur Einwirkung auf das Fett kommen, was bei Verwendung des stark verdünnten Reagenses kaum in Frage kommt.

Die Papierchromatographie ist auch zur *Analyse von Seifen und Lacken* brauchbar[1]. Lieselotte Bauer.

Über die *Bestimmung kleiner Mengen Ölsäure* auf Papier unter Zuhilfenahme von radioaktiven Indicatoren berichten H. P. Kaufmann und J. Budwig[2]. Die Verfasser geben zunächst allgemeine Erläuterungen über die Verwendung der radioaktiven Isotopen, speziell in bezug auf die analytische Chemie, um auch Fernerstehende für die Methode zu interessieren. Zur Ölsäurebestimmung werden 1, 2

[1] H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen **52**, 713 (1950).

[2] Fette u. Seif. **53**, 69 (1951).

und 3 Tropfen von je etwa 25 μg der Lösung der Säure in Petroläther mittels einer Ultramikropipette nebeneinander auf das Filtrierpapier gebracht. Man setzt das Papier dann 20—30 min NH_3-Dämpfen aus und tropft hierauf 2,5% ige Kobaltacetatlösung auf, die das Kobalt-Isotop ^{60}Co enthält. Es fällt die Kobaltseife aus. Der Reagensüberschuß wird mit Wasser erschöpfend ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird die die Kobaltseife tragende Stelle ausgeschnitten und die Strahlung mit dem Zählrohr gemessen. Man vergleicht mit gleichartig hergestellten Lösungen von bekanntem Gehalt. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen stehen die berechneten Co-Mengen mit den gemessenen Werten in Einklang[1].

Durch Verknüpfung der radiometrischen Analyse mit der Papierchromatographie wird von H. P. Kaufmann und J. Budwig[2] ein Jodzahl-Bestimmungs-Verfahren eingehend beschrieben. Das Verfahren eignet sich besonders auch für Ultramikromengen. Das zu analysierende Fett wird mit Lösungsmittel auf das Papier getropft. Nach dem Trocknen wird mit einem Überschuß einer Jodmonobromid-Lösung in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol behandelt. Das JBr ist mit ^{131}J indiziert. Nach der Reaktion wird das nicht verbrauchte Reagens mit einem Gemisch von Äthylalkohol und Wasser aus dem Papier herausgewaschen und die Impulszahl der Fettflecke am Zählrohr gemessen. Zur Auswertung ist es notwendig, eine Bezugssubstanz, etwa reine Ölsäure mit bekannter Jodzahl, parallel laufen zu lassen. Bei freien Fettsäuren wurde das Herauswaschen aus dem Papier durch Behandlung mit Cu-Acetat verhindert. Die Flecken sind dann gut sichtbar. Auch Seifen können auf die gleiche Art bestimmt werden.

Die Herstellung des indizierten Reagenses und die radiometrische Messung werden beschrieben. Als Ergebnis wird eine Übersicht über Jodzahl-Bestimmungen nach der bromometrischen Methode und nach der beschriebenen radiometrischen Methode an 6 verschiedenen Fetten gegeben. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung. W. Herr.

Die *Papierchromatographie von p_H-Indicatoren* in ammoniakalischer i-Propyl-, Butyl- und Amylalkohollösung wurde von M. Lederer[3] zur Identifizierung kleinster Indicatormengen herangezogen. Sofern es sich um farblos adsorbierte Indicatoren handelt, wurden die Adsorptionsbezirke mit Säure oder Lauge sichtbar gemacht. An 16 Indicatoren wurden die für deren Anwendung bei der Chromatographie von Fettsäuren im Magen und Blut von Wiederkäuern wichtigen R_f-Werte nach der Methode von Williams und Kirby[4] bestimmt. Die R_f-Werte sinken mit anwachsender Zahl der C-Atome des verwendeten Alkohols, ihre Differenz von Alkohol zu Alkohol ist nicht konstant. K. Cruse.

Bei der Chromatographie phenolischer Substanzen wenden R. A. Evans, W. H. Parr und W. C. Evans[5] ein Verfahren an, das die Trennung der Phenolsäuren von ihren Stammphenolen in Mengen von etwa 5 μg möglich macht und sich daher nach

---

[1] Es ist unnötig, bei dem verwendeten Prozeß ein eventuell unterschiedliches Verhalten der Co-Isotope zu diskutieren. Die Angabe der Autoren, daß die statistische Messung durch die Benutzung eines Fenster-Zählrohres und durch Ermüdungserscheinungen der Apparatur beeinflußt wird, trifft meines Erachtens nicht zu. (D. Ref.)

[2] Fette u. Seif. **53**, 253 (1951).

[3] Science (Lancaster, Pa.) **112**, 504 (1950).

[4] Williams, R. T., u. H. Kirby: Science **107**, 481 (1948). — Siehe auch Lederer, M.: Science **110**, 115 (1949); vgl. diese Z. **131**, 286 (1950).

[5] Nature **164**, 674 (1949); hierzu vgl. auch F. Cramer, Papierchromatographie. Verlag Chemie, 1952.

Vorschlag der Verfasser besonders für die Erforschung bakterieller Oxydationsvorgänge als wertvoll erweisen wird. Nach eindimensionaler, aufsteigender Entwicklung mit einer Mischung aus 1 Tl. Butanol, 1 Tl. Pyridin und 2 Tln. gesättigter NaCl-Lösung (15 Std bei Raumtemperatur, wobei mit Steighöhen von etwa 30 cm zu rechnen ist) und Trocknen in *schnellem, heißem* Luftstrom — bis zum Verschwinden des Pyridingeruches — werden die Tüpfel durch Besprühen mit PAULYs Reagens (diazotierte Sulfanilsäure) sichtbar gemacht[1]. Dieses Reagens wird in 50%igem Alkohol angesetzt; nach dem Verdampfen der Hauptflüssigkeitsmenge kann das Chromatogramm mit NH_3 geräuchert werden, wodurch die primären Färbungen als weiße Tüpfel auf gelbem Grund in Erscheinung treten. Eine orientierende Prüfung der Filter unter der UV-Lampe läßt die Gentisinsäure schon vor der Sprühung an ihrer lebhaft blauen Fluorescenz erkennen. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch die Bildwiedergabe eines Chromatogrammes von 17 verschiedenen, deutlich getrennten Oxyverbindungen belegt. Alle Phenole (einschließlich der Naphthole und Phenolaldehyde) zeigen hohe R_f-Werte von annähernd gleichem Betrag; trennbar sind jedoch die 3 Monooxybenzoesäuren voneinander und von den Phenolen.

R. KLOCKMANN.

Für die *Identifizierung glucosidischer heterosidischer Herzstärkungsmittel* und ihre mikroanalytische Trennung durch Papierchromatographie hat F. JAMINET[2] ein Verfahren angegeben.

Werden 0,5 bis 1 mg Glucosid mit 1 ml einer Lösung, die 10 g $SbCl_3$ in 10 g Essigsäureanhydrid enthält, im Wasserbad bei 75° 3 min, bzw. mit $BiCl_3$ an Stelle von $SbCl_3$ nur 1 min, oder mit 1 ml dickflüssiger Phosphorsäure 2 min lang erhitzt und dann schnell abgekühlt, so beobachtet man Färbungen, die weitgehend spezifisch sind, und die (mit $SbCl_3$) bereits zum Nachweis von Sexualhormonen angewendet wurden[3]. Die Färbungen sind

bei	in $SbCl_3$	in $BiCl_3$	in H_3PO_4
K-Strophanthin	orange*	orange*	orange
Ouabain	orange*	orange*	gelb°
Digitoxin	rot	violett	gelb
Gitoxin	violett	gelb°	weinrot°
Convallatoxin	—	orange	gelb°

* mit grüner Fluorescenz,
° mit Fluorescenz im WOODschen Licht.

Die Färbungen sind ausgeprägt und stabil, so daß z. B. im Spektrometer kleine Gitoxingehalte in Digitoxin (mit $SbCl_3$) erkannt werden und daß Strophantin und Ouabain (mit $SbCl_3$ oder Phophorsäure) quantitativ colorimetriert werden können.

Die Chromatographie wird zweidimensional nach dem Verfahren von WILLIAMS und KIRBY[4] durchgeführt. Aus einem Gemisch von K-Strophantin, K-Strophantidin und Ouabain (je 50 μg) kann z. B. durch eine erste Entwicklung in Äthylacetat-Methanol-Chloroform (zu gleichen Teilen) Ouabain, durch anschließende Entwicklung in Querrichtung mit Chloroform-Äthylacetat (3:1) K-Strophantidin abgetrennt werden. Die Trennung dauert 3 Std für die erste, etwa 1,6 Std für die zweite Entwicklung.

K. CRUSE.

Eine papierchromatographische Trennung und Identifizierung *der Pyridin-Derivate: Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Nicotinamid* und *Diäthylnicotinamid*, führte

[1] Das Reagens soll dem $FeCl_3$ oder ammoniakalischer Silberlösung überlegen sein.
[2] J. Pharmacie Belg. N.S. **5**, 297 (1950).
[3] G. PINCUS, Endocrinol. **32**, 176 (1943).
[4] WILLIAMS und KIRBY, Science **107**, 481 (1948).

Ch. F. Huebner[1] durch. Er benutzte als Lösungsmittel n Butanol mit 1,5 n Ammoniak gesättigt. Durch Abänderung der bekannten Farbreaktion von König gelang die Identifizierung der Flecken. Das Papier wurde, nach Verdunstung des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur, in einem geschlossenen Glascylinder der Einwirkung von einigen Bromcyankrystallen ausgesetzt und anschließend mit einer 0,25%igen Lösung von Benzidin in Äthanol/Wasser = 1:1 besprüht. Nicotinsäure und Isonicotinsäure lassen sich durch ihre R_f-Werte nicht voneinander unterscheiden, sie können durch die Verschiedenheit ihrer Farben erkannt werden:

	R_f-Wert	Farbe
Nicotinsäure	0,24	rot violett
Isonicotinsäure	0,25	grau Lavendel
Nicotinamid	0,65	rot violett
Diäthylnicotinamid („Coramin")	0,84	violett

Bei der Papierchromatographie von Antihistaminicum, N, N-Dimethyl- N'-benzyl-N'-(α-Pyridyl)-äthylendiamin versagt die Farbreaktion. Das Reaktionsprodukt dieser Substanz mit Bromcyan fluoresciert und kann im ultravioletten Licht betrachtet werden. R_f-Wert = 0,72in 0,1 n Ammoniak, gesättigt mit n Amylalkohol und 0,30 in einer 1%igen wäßrigen Pyridinlösung, gesättigt mit Benzylalkohol.
Lieselotte Bauer.

Die Papierchromatographie von Penicillin-Brühen behandelt eine ausführliche Arbeit von M. L. Karnovsky und M. J. Johnson[2]. In ihr werden besonders die optimalen Bedingungen für eine befriedigende Trennung verschiedener Penicillinarten untersucht. Ausgezeichnete Resultate konnten mittels eines Äther-Puffer(in Wasser)-Systems erhalten werden, wobei das verwendete Papier (Whatman Nr. 1) mit ungefähr 20% Phosphatpuffer von p_H 6,2 zu tränken, die Entwicklungszeit genügend lange (20 Stdn) auszudehnen und die Feuchtigkeitsbedingungen nach genau festgelegten Vorschriften einzuhalten sind. *Quantitative Werte* erhält man am besten durch Zerschneiden des Filterblattes in Quadrate, deren jedes dann für sich allein weiter auf Penicillin zu untersuchen ist. Die im einzelnen genau beschriebene Methodik gestattet, beachtliche analytische Feststellungen zu treffen; so gelang der Nachweis, daß die bevorzugt geprüfte Pilzart Penicillium chrysogenum Q 176 mindestens 8 Penicilline produziert, von denen die Sorten F, K (das am schnellsten wandernde!) und dihydriertes F den Hauptanteil ausmachen, während die anderen nachgewiesenen Komponenten von noch unbekannter Struktur scheinen. R. Klockmann.

Die *Analyse von Penicillinmischungen* durch Papierchromatographie der Hydroxamsäure-Derivate, gelingt nach P. B. Baker, F. Dobson und A. J. P. Martin[3] sehr gut, weil die R_f-Werte sehr weit auseinander liegen. Die Verfasser verwenden Filtrierpapier Whatman Nr. 4 oder auch Nr. 1, welches mit einer 0,1 molaren Kaliumphthalat-Lösung getränkt und getrocknet ist. Dieses Papier kommt zum Schluß in eine 0,5 molare Phthalatpufferlösung von p_H 6,2 und soll so trocken sein, daß es in der Chromatogrammkammer eher Wasser aufnimmt, als abgibt. Die Hydroxamsäure erhält man durch Mischen von 10—40 mg Penicillinsalz mit 1 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 4 n Hydroxylaminhydrochlorid- und 3 n NaOH-Lösung. Hiervon setzt man Tropfen von je 10 mm^3 auf das vorbereitete Papier und zwar ungefähr 10 Tropfen auf 15 cm. Zum qualitativen Nachweis genügt 1 Tropfen, für die quantitative Bestimmung kommt man mit 10 Tropfen aus. Die bewegliche

[1] Nature (Lond.) 167, 119 (1951).
[2] Analytic. Chem. 21, 1125 (1949).
[3] Analyst (Lond.) 75, 651 (1950).

Phase besteht aus Isopropyläther, der 15% Isopropylalkohol enthält. Zu je 100 ml Mischung gibt man 2,4 ml 0,1 m Kaliumphthalatlösung. Die Mischung muß frei von Aldehyden und Peroxyden sein, was durch Destillation über Bisulfit bzw. NaOH erreicht wird. Wegen der apparativen Einrichtung sei auf das Original verwiesen. Die Entwicklung des Chromatogramms dauert 6 Std. Danach wird das Papier getrocknet und mit 2%iger $FeCl_3$-Lösung in 0,01 n Salzsäure besprüht. Zur quantitativen Extraktion wird das Chromatogramm in Streifen geschnitten, die mit einer Mischung von 1 ml 20%iger Ferrichloridlösung in 0,1 n Salzsäure, 10 ml n-Butanol, 2 g Na_2SO_4 und 0,6 g NaCl in einem Wasserbad von 20° C geschüttelt werden. Die Butanollösung wird in einem Photocolorimeter mit einem Grünfilter gemessen. Die verschiedenen Penicillinsalze geben unterschiedliche Eichkurven, die aber alle dem Beerschen Gesetz gehorchen.

Die gefundenen R_f-Werte für die Hydroxamsäuren aus verschiedenen Penicillinarten sind: n-Heptyl-penicilin (K) 0,57; n-Amyl-penicillin (D) 0,27; Pent 2-enyl-penicillin (F) 0,20 R_f; Benzyl-penicillin (G) 0,13 R_f; p-Oxy Benzyl penicillin 0,01 (X) R_f.

Die nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführte Analyse bekannter Mischungen zeigt, daß die einzelnen Penicilline mit hinreichender Genauigkeit wiedergefunden werden konnten.

Fußend auf der vorstehenden Mitteilung teilen J. W. Albans und P. B. Baker[1] einige quantitative Ergebnisse über die Bestimmung von Penicillin G, F, D, K mit. Das Kulturfiltrat wird mit Phosphorsäure auf p_H 2 angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird in einer Krystallisierschale mit 0,5 ml 4 m Hydroxylaminhydrochloridlösung und 0,7 ml 3 m Natronlauge versetzt, die Acidität auf p_H 6,2 eingestellt und der Äther durch einen Luftstrom vertrieben. Der wäßrige Rückstand wird bis auf 0,5—1 ml eingeengt, mit einem Filterstäbchen von unlöslichem Material befreit und eine annähernde Penicillinbestimmung mit Eisen(III)-chloridlösung durchgeführt. Alsdann erfolgt die papierchromatographische Trennung in 3 nebeneinanderliegenden Apparaten, und es wird gefunden, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeiten von Penicillin G, F, D und K im Mittel verhalten wie 1 : 1,4, 1,9 : 4,4. Durch Analyse desselben Gemisches wird die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Methode gezeigt. Außer den genannten Penicillinen und dem Penicillin X wird noch eine neue, unbekannte Fraktion aufgefunden, deren Wanderungsgeschwindigkeit zwischen D und K liegt. K. Hinsberg.

J. S. Harrison[2] entwickelte eine Methode zur Trennung, Identifizierung und quantitativen Bestimmung von einigen *Wachstumsfaktoren in Melassen* mit Hilfe der eindimesionalen, aufsteigenden Papierchromatographie. Es gelang ihm die Trennung der *Panthothensäure von β-Alanin* und des von *Biotin von Desthiobiotin*.

Die Melassen werden als Streifen auf der unteren Kante eines Whatman Nr. 1-Papiers von etwa 80 cm^2 mit einer Capillarpipette aufgetragen und zwar so, daß die Hauptmenge an Festem je 2,5 cm nicht mehr als 2 mg beträgt. Zur Feststellung der Art der Wachstumsfaktoren läßt man bekannte Testsubstanzen mitlaufen. Die Chromatographie-Apparatur besteht aus 2 ineinander stehenden Krystallisationsschalen, von denen die größere Wasser mit Lösungsmittel gesättigt und die kleinere Lösungsmittel mit Wasser gesättigt enthält. In die innere Schale wird das Papier gestellt und über das Ganze eine Glasglocke gestülpt. Um die Lage der Wachstumsfaktoren festzustellen, werden nach Verdunstung des Lösungsmittels vertikale Streifen oberhalb der Markierungspunkte der Testsubstanzen herausgeschnitten und ein schmaler vertikaler Streifen aus der Mitte des Teils des Filterpapiers, der die Versuchsprobe enthält. Die Streifen werden auf synthetisches Agar-Medium gelegt, das

[1] Analyst (Lond.) **75**, 657 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **76**, 77 (1951).

spezifisch für den Wachstumsfaktor ist und mit einem passenden Organismus geimpft wird. Nach 5 min werden die Streifen entfernt und nach Stehenlassen des Agars über Nacht zeigen Zonen des Wachstums die Stellen an, an denen sich die Wachstumsfaktoren befinden. Die Wachstumszonen werden nun aus dem Papier herausgeschnitten, mit Wasser extrahiert, auch ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und aliquote Teile davon genommen.

Die Trennung von Biotin und Desthiobiotin gelingt mit den Lösungsmitteln: Butanol, Phenol und Collidin-Lutidin = 1:1. Quantitative mikrobiologische Versuche zeigten bei Verwendung von S. carlsbergensis, L. arabinosus oder Hefe, daß Biotin und Desthiobiotin nach dem Trocknen zu fast 100% aus dem Papier herausgelöst werden können.

Pantothensäure und β-Alanin lassen sich qualitativ mit Butanol oder Phenol trennen. Während Pantothensäure mit den genannten Lösungsmitteln auch quantitativ zu bestimmen ist, ist eine befriedigende Methode zur quantitativen Bestimmung von β-Alanin noch nicht gefunden worden. Butanol scheidet als Lösungsmittel aus, da viele Aminosäuren, in Naturprodukten enthalten, gleiche R_f-Werte besitzen und die β-Alanin-Aktivität stören. Bei Verwendung von Phenol können bessere Ergebnisse erzielt werden. Lieselotte Bauer.

Die papierchromatographische Trennung und Ultraviolettanalyse von käuflichen Progesteronpräparaten wird von A. L. Haskins jr., A. J. Sherman und W. M. Allen[1] untersucht. Sie machen von der Tatsache Gebrauch, daß Progesteron in 80%igem Alkohol löslich ist, während Sesamöl und Baumwollsamenöl sich nicht auflösen. Von den Progesteronlösungen in Öl wird eine Menge von 0,005—0,1 ml in CCl_4 gelöst, auf einen Filtrierpapierstreifen von 3×40 cm, entlang einem mit Bleistift gezogenem Strich, der sich 8 cm von dem einen Ende befindet, aufgetragen. Man läßt das Ende des Filtrierpapierstreifens in 80%igem Alkohol eintauchen und stellt das Ganze in ein Glasgefäß, dessen Atmosphäre mit 80%igem Alkohol gesättigt ist. Nach 16—18 Std werden die Streifen herausgenommen, getrocknet, in 1—2 cm breite Streifen zerschnitten und mit 95%igem Äthanol extrahiert. Die U.V.-Absorption der Lösung wird bei 240 mμ gemessen. Man kann auch die Papierstreifen mit Dinitrobenzol befeuchten, trocknen und dann mit 5 n Kalilauge besprühen und trocknen lassen. Es entwickelt sich so eine blaue Farbe an den Stellen, wo Progesteron vorhanden ist. Ist durch eine solche Voruntersuchung der Ort des Progesterons ermittelt worden, so wird in einem zweiten Streifen die entsprechende Stelle herausgeschnitten und mit Alkohol extrahiert. Progesteron zeigt eine typische Absorption bei 240 mμ, Sesamöl eine Absorption sowohl bei 234 als auch bei 286 mμ. Die beiden Absorptionsmaxima des Sesamöls stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander und zwar ist $D_{240} = \frac{D_{286}}{0{,}944}$.

Da die Trennung von Sesamöl nicht immer vollständig gelingt, kann durch Messung der Extinktion bei 285 mμ, bei welcher Progesteron keine Absorption zeigt, die anteilmäßige Absorption bei 240 mμ berechnet werden. Wird z. B. bei 240 mμ eine Gesamtextinktion 0,64 von gemessen, und bei 286 mμ von 0,135, so ist die Absorption des Sesamöls bei 240 mμ $= \frac{0{,}135}{0{,}944} = 0{,}143$. Danach berechnet sich die Extinktion für das Progesteron zu 0,640 minus 0,143 = 0,497. Unter Zugrundelegung dieser Extinktion kann der Progesteronwert einer Eichkurve entnommen werden. Bei Zusatzversuchen werden 93—102,5% mit einem Fehler von $\pm$ 8,2 bis 11,3% wiedergefunden, wenn sich 2—25 mg Progesteron in 1 ml Öl befinden.

K. Hinsberg.

[1] J. of Biol. Chem. **182**, 429 (1950).

Ionenaustausch. *Die Messung des Außenvolumens der Teilchen eines Kunstharz-Ionenaustauschers* ist von Bedeutung, weil Quellung oder Schrumpfung eines Ionen, austauscher-Systems gewöhnlich nicht nur die Richtung des Austauschvorganges-sondern auch den Zustand des erreichten Gleichgewichtes anzeigt. H. P. Gregor, K. M. Held und J. Bellin[1] untersuchen die Brauchbarkeit verschiedener Bestimmungsverfahren und finden, daß die Zentrifugiermethode genaue Resultate (Fehler $\pm$ 0,2%) ergibt. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Die bekannte *Bestimmung von Säuren in Neutralsalzen* nach deren Behandlung mit einem Kationenaustauscher[2] übertragen J. D'Ans und E. Blasius (unter Mitarbeit von Guzatis)[3] auf die analoge *Bestimmung der Basen* in NaF, NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_2$, $NaNO_3$, KCl, $KBrO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$, NH_4Cl und CH_3COONa unter Verwendung des Anionenaustauschers Dowex 2 in der OH-Form. Die Verfasser begnügen sich bei ihren vorläufigen Versuchen mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 1%.

Die die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat störenden Fluorid- und Sulfat-Ionen können nach J. A. Dean[4] durch chromatographischen Ionenaustausch in einer mit Perchlorsäure vorbehandelten Aluminiumhydroxydsäule entfernt werden. Der Austausch erfolgt wahrscheinlich nach folgendem von Feigl[5] formulierten Vorgang:

$$[Al(OH)_3]_{(x-1)}\ Al\begin{matrix}(OH)_2\\ ClO_4\end{matrix} + F^- \rightarrow [Al(OH)_3]_{(x-1)}\ Al\begin{matrix}(OH)_2\\ F\end{matrix} + ClO_4^- .$$

Das Fortschreiten der Adsorption auf der chromatographischen Säule kann durch Zumischung von Tropäolin 00 verfolgt werden, und gleichzeitig dient die Adsorption des Farbstoffes dazu, um die Erschöpfung der Säule anzuzeigen. Die Säule soll regeneriert werden, wenn die Farbstoffbande $^3/_4$ der Säule passiert hat. — Vorteilhafterweise wird zum Aufschluß des Silicates mit Flußsäure an Stelle von Schwefelsäure Perchlorsäure zugesetzt.

Arbeitsvorschrift. In der aus Borosilicatglas angefertigten Säule von 1,8 cm innerem Durchmesser wird über Glasperlen oder einer porösen Platte eine 3 cm hohe Schicht nicht adsorbierender Baumwolle gelegt. Darauf kommt eine wäßrige Aufschlämmung von Aluminiumhydroxyd bis zu einer Höhe von 15 cm der festen Substanz. Diese Menge genügt für 5—6 Proben.

Man befeuchtet 1 g Probe in einem Platintiegel mit wenig Wasser und raucht mit 15 ml einer Mischung aus 48%iger Flußsäure und 3 ml 70%iger Perchlorsäure bei niedriger Temperatur ab, bis fast alle Perchlorsäure vertrieben ist. Wenn die Probe große Mengen an Eisen und Aluminium enthält, werden zur Zersetzung 3 ml Salzsäure zugefügt. Viel Carbonat enthaltende Proben werden zunächst in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Man löst den Inhalt des Platintiegels in einem kleinen Becherglase in möglichst wenig heißem Wasser, filtriert nach 10 min langem Kochen die unlöslichen basischen Salze ab und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat wird auf die saure Aluminiumhydroxyd-Säule gegeben und unter gelindem Saugen durchfiltriert. Die Säule wird acht- bis zehnmal mit je 10 ml Wasser ausgewaschen. Man verdampft den Durchlauf nach Zusatz von 2 ml 70%iger Perchlorsäure bis fast zur Trockene und bestimmt Kalium wie üblich.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 620 (1951).

[2] Siehe diese Z. **133**, 204 (1951).

[3] Naturwissenschaften **38**, 236 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 202 (1951).

[5] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, S. 602. New York, Academic Press 1949.

Zur *Vorbereitung der sauren Aluminiumhydroxyd-Säule* wird diese mit 1 m $HClO_4$-Lösung solange behandelt, bis die auslaufende Lösung deutlich sauer reagiert. Dann wird der Säureüberschuß mit Wasser ausgewaschen. Auf den Anfang der Säule wird dann 1 ml einer 0,05%igen Lösung von Tropäolin 00 (oder eine Mischung von je 0,5 ml Tropäolin und Bromphenolblau) gegeben. Um die Säule zu regenerieren, wird sie mit 1 m Natronlauge solange behandelt, bis der Durchlauf deutlich alkalisch reagiert. Dann wird die Säule mit Wasser gewaschen und, wie oben angegeben, mit Perchlorsäure behandelt.

Die Bestimmung von Kalium als Perchlorat in Gegenwart von Sulfat und Phosphat ist bekanntlich nicht möglich. Die gewöhnlichen Verfahren zur Abtrennung der störenden Anionen sind unsicher und zeitraubend. R. Klement und R. Dmytruk[1] haben deshalb Phosphat unter Verwendung des Anionenaustauschers Wofatit M abgetrennt. Ihre Arbeitsweise ist aber noch nicht sehr zufriedenstellend gewesen, was in der Natur des verwendeten Austauschers begründet ist. G. Gabrielson und O. Samuelson[2] benutzen den neueren, stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 400, den sie in der Korngröße von 0,12—0,3 mm (lufttrocken) durch Behandlung mit n Natriumchloridlösung in die Chloridform überführen. Die Harzschicht hat 9,8 mm Durchmesser und 150 mm Höhe. Bei üblicher Arbeitsweise wird das im Durchlauf befindliche KCl gravimetrisch als solches bestimmt. Bei Anwesenheit von Natriumsulfat und/oder Natriumphosphat in der Analysenlösung wird das Kalium im Durchlauf als Perchlorat ermittelt. In allen Versuchsreihen beträgt der durchschnittliche Fehler höchstens $\pm$ 0,3%.

Die Bildung von α-Oxysulfonsäuren bei der Reaktion von Aldehyden bzw. Ketonen mit $NaHSO_3$ nach den Gleichungen:

$$RCHO + HSO_3^- \rightleftharpoons RCH(OH)SO_3^-; \quad R_2CO + HSO_3^- \rightleftharpoons R_2C(OH)SO_3^-$$

benutzen G. Gabrielson und O. Samuelson[3] zur *Adsorption von Ketonen und Aldehyden* an Anionenaustauschern und zu ihrer *Trennung* voneinander, die auf der verschiedenen Beständigkeit der Oxysulfonsäuren gemäß der Reihenfolge: Formaldehyd > Acetaldehyd > Benzaldehyd > Furfurol > Aceton beruht. Auch die Trennung der Aldehyde und Ketone von Alkohol ist durchführbar. Es sind untersucht worden: *Acetaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Crotonaldehyd, Glyoxal, Formaldehyd, Aceton und Methyläthylketon.* Als Austauscher wird der stark basische Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in der Korngröße von 0,12—0,43 mm (lufttrocken) verwendet. Wenn die Korngröße bis auf 0,3 mm herabgesetzt wird, ergeben sich Vorteile beim Auswaschen und Eluieren. Die Harzschicht hat einen Durchmesser von 9,8 mm und ist 140 mm hoch. Der Austauscher wird durch Behandlung mit 400 ml m $NaHSO_3$-Lösung in die Hydrogensulfit-Form umgewandelt und mit Wasser bis zum Verschwinden des Sulfites ausgewaschen (etwa 400 ml Wasser). Dauer der Vorbehandlung etwa 2½ Std.

4,1 mval Aldehyd in 50 ml Lösung (außer Benzaldehyd und Salicylaldehyd, die wegen ihrer geringeren Löslichkeit in Mengen von 1,2 bzw. 1,9 mval angewendet werden) werden bei einer Durchlaufzeit von 25 min vollständig gebunden. Furfurol wird jedoch zu einem geringen Teile (< 2%) nicht festgehalten, bei Glyoxal muß die Durchlaufzeit verdoppelt werden, und für Formaldehyd muß die Länge der Säule verdoppelt und die Durchlaufzeit noch weiter vergrößert werden (0,5 ml/min), wahrscheinlich aus dem Grunde, weil Formaldehyd und Glyoxal zur Polymerisation

[1] Diese Z. **128**, 106 (1948).
[2] Svensk kem. Tidskr. **62**, 221 (1950).
[3] Svensk kem. Tidskr. **62**, 214 (1950).

neigen. Ketone werden zwar quantitativ gebunden, aber bei fortgesetztem Waschen mit Wasser (bis 1000 ml) fast vollständig wieder herausgewaschen (95 bis 99%). Unter geeigneten Arbeitsbedingungen, die in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden sollen, lassen sich so Aldehyde und Ketone trennen.

Am Beispiel des Furfurols ist die Elution der Aldehyde erprobt und dafür eine Lösung von 0,15 m $NaHCO_3$ und 0,075 m Na_2CO_3 (150 ml) brauchbar gefunden worden. Zur Trennung von Alkohol von Furfurol wird eine Lösung von verschiedenen Mengen Äthylalkohol mit je 0,4 g Furfurol durch eine vorbereitete Säule gegeben und mit Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 150 ml gewaschen. In dieser Lösung wird der Alkohol pyknometrisch bestimmt. Dauer für Filtration und Auswaschen 60 min. Die Werte für Alkohol sind fast theoretisch.

Die analytische Bestimmung der Aldehyde und Ketone erfolgt spektralphotometrisch im UV mit dem Beckman-Spektrophotometer. Nur Formaldehyd und Glyoxal werden wegen ihrer fehlenden Absorption im UV auf andere Art ermittelt[1].

Zur Bestimmung von Alkaloiden durch Ionenaustausch machen A. Jindra und J. Pohorsky[2] eingehende Angaben. Die Verfasser benutzen die übliche Anordnung[3] in Form eines Glasrohres mit einer Erweiterung am oberen Ende und mit den Abmessungen (für Mikroverfahren): Ganze Länge 21 cm, Durchmesser 0,8 cm. Länge des Austauscherrohres 14 cm. Die Höhe der Austauscherschicht soll aber nur 2,5 cm (etwa 1,8 g feuchtes Harz) betragen (für Halbmikroverfahren 3,5 cm) (? Der Ref.). Als Austauscher wird Amberlite IR—4 B in der OH-Form und in einer Teilchengröße zwischen 0,8 mm und 0,05 mm (Hauptmenge etwa 0,2 mm) verwendet. Er wird mit 4%iger Natriumcarbonatlösung vorbehandelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion mit Phenolphthalein ausgewaschen. Die Bestimmung der freien Alkaloide erfolgt potentiometrisch mit 0,01 n Salzsäure (durch Verdünnen von 0,1 n HCl mit CO_2-freiem Wasser).

Standard-Mikroverfahren. Etwa 5 mg des Alkaloidsalzes werden auf 0,01 mg genau eingewogen und in einem 20 ml-Kolben in 5 ml 90%igem Äthanol gelöst. Das Wasser aus der Austauschersäule wird abgelassen und durch 5 ml heißes Äthanol (90%) ersetzt. Danach wird die erhitzte Alkaloidlösung auf einmal auf die Säule gegeben und mit einer Geschwindigkeit von etwa 60—70 Tropfen je Minute durchgetropft. Der Kolben wird mit 4 ml und 2mal mit je 3 ml heißem Äthanol ausgespült und diese Waschlösungen ebenfalls durch die Säule getropft. Diese wird mit mehreren Millilitern Wasser gewaschen und regeneriert. Die alkoholische Lösung des Alkaloids wird mit 35 ml CO_2-freiem Wasser verdünnt und titriert (Mikrobürette).

Standard-Halbmikroverfahren. 10—30 mg Alkaloidsalz werden in 10 ml 90%igem Äthanol gelöst. Die Säule wird mit 10, 5 und 5 ml Äthanol, wie oben angegeben, ausgewaschen. Der Durchlauf wird mit 45 ml CO_2-freiem Wasser verdünnt und mit 0,01 n Salzsäure titriert. Die Ergebnisse schwanken innerhalb $\pm$ 1% gegenüber denjenigen nach den Angaben in verschiedenen Pharmakopöen.

Allgemeine Arbeitsweise für Drogen. Die gepulverte Droge wird genau eingewogen und mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen werden Äther (bisweilen auch noch Chloroform) und Ammoniak zugefügt, und die Mischung wird einige Minuten lang

[1] Bestimmung des Formaldehydes mit Chromotropsäure [T. Kleinert u. E. Srepel, Mikrochem. **33**, 328 (1948) bzw. C. Bricker u. A. Vail. Analytic. Chem. **22**, 720 (1950)]; vgl. diese Z. **134**, 224 (1951). Bestimmung des Glyoxals colorimetrisch nach N. Ariyama, J. of biol. Chem. **77**, 359 (1928).

[2] J. Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 344 (1951).

[3] Vgl. diese Z. **133**, 203 (1951).

Tabelle. *Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Drogen und Tinkturen.*

Droge bzw. Tinktur	Angewandte Menge in g	Zusätze vor dem Erwärmen auf dem Wasserbade	Zusätze nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade	Abgewogene Menge der ätherischen Lösung in g (% der Einwaage)	Zusätze nach dem Verdampfen des Äthers	Verdünnung des Durchlaufes mit Wasser ml	Abkürzungen
Cinchona-Rinde	80	1 ml W. 3 Tr. 10% Sch.	10 g Ä. 2 ml 5% Am.	7 (70)	1 ml 0,2% Sch. 5 ml A.	20	W. = Wasser Sch. = Schwefelsäure Ä. = Äther A. = Äthanol (90 %) Am. = Ammoniak
Cinchona-Extrakt, flüss.	120	5 ml W.	15 g Ä. 1 ml 10% Am.	10,5 (70)	1 ml 2% Sch. 5 ml A.	20	
Cinchona-Extrakt, trock.	40	5 ml W. 2-3 Tr. 10% Sch.	15 g Ä. 1 ml 10% Am.	10,5 (70)	1 ml 2% Sch. 5 ml A.	50	
Ipecacuanha Wurzel	300	10 g Ä. 1 ml 5% Am.	—	7	1 ml 0,2% Sch. 5 ml A.	20	
Tinct. Ipec.	2500—3000 eindampfen bis ≈ 700	5 ml W. 10 g Ä. 0,5 ml 10% Am.	—	7	1 ml 0,2% Sch. 5 ml A.	20	
Nux vomica Samen	300	5 g $CHCl_3$ 15 g Ä. 1 ml 10% Am., dann 5 ml W.	—	14, eindampf., 1 ml A. zusetz. und eindampf.	3 Tr. 2% Sch. 10 ml A.	25	
Tinct. Nux vomica	2000—2500 eindampfen bis ≈ 600	5 g $CHCl_3$ 15 g Ä. 1 ml 10% Am.	—	10,5 (70), eindampf., 1 ml A. zus. u. eind.	3 Tr. 2% Sch. 10 ml A.	25	

Tabelle. (Fortsetzung.)

Droge bzw. Tinktur	Angewandte Menge in g	Zusätze vor dem Erwärmen auf dem Wasserbade	Zusätze nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade	Abgewogene Menge der ätherischen Lösung in g (% der Einwaage)	Zusätze nach dem Verdampfen des Äthers	Verdünnung des Durchlaufes mit Wasser ml	Abkürzungen
Nux vomica, Trockenextrakt	50	5 ml W. 1 Tr. 10% Sch.	5 g $CHCl_3$, 10 g Ä., 1 ml 10% Am.	10,5 (70), eindampf., 1 ml A. zus. u. eind.	3 Tr. 2% Sch. 10 ml A.	25	
Herb. Belladonnae	2000	25 g Ä. 3 ml 5% Am., dann 5 ml W.	—	15 (60), eind. 2 ml A. zusetzen, eind.	2 ml 0,2% Sch. 10 ml W., Masse zerreib., davon 10 ml = 50%, 10 ml A.	25	
Hyoscyamus Trockenextrakt	2000	10 ml W. 2 Tr. 10% Sch.	20 g Ä. 1 ml 10% Am.	12 (60), eindampfen, 2 ml A. zus., eind.	2 ml 0,2% Sch. 10 ml W., Masse zerreib., davon 10 ml = 50%, 10 ml A.	25	

geschüttelt. Nach dem Klären der Ätherschicht wird eine bestimmte Menge davon abgewogen und zur Trockene eingedampft. Dann werden Schwefelsäure und 90%iges Äthanol zugefügt und die Lösung wie bei den Standardverfahren beschrieben, mit dem Austauscher behandelt. Der Durchlauf wird mit Wasser verdünnt und mit 0,01 n Salzsäure potentiometrisch titriert. Angaben für die einzelnen Drogen sind aus der Tabelle zu ersehen.

Besondere Angaben. Tinct. Belladonnae. 25 g Tinktur werden bis auf etwa 2,7 bis 3,1 g eingedampft. Nach dem Abkühlen wird soviel Wasser zugegeben, daß das Gewicht 10 g beträgt. 8 g der Lösung (= 20 g Tinktur) werden durch Watte in ein 50 ml-Gefäß mit Stopfen filtriert. 15 g Äther und 1 ml 10%iges NH_3 werden zugefügt, und die Mischung wird 2 min lang kräftig geschüttelt. Nach der Trennung der Schichten werden 9 g der Ätherlösung (= 12 g Tinktur) schnell abgewogen und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird wie bei Herb. Belladonnae (siehe Tabelle) behandelt, wobei das Volumen der Lösung 10 g Tinktur entsprechen soll. — *Trockenextrakt von Belladonna.* Etwa 0,5 g, genau gewogen, werden in 5 ml Wasser unter Zusatz von 1 Tropfen 10%iger Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten werden 20 g Äther und 1 ml 10%iges Ammoniak zugefügt. Die Mischung wird 5 min lang kräftig geschüttelt. 12 g der ätherischen Lösung werden zur Trockene verdampft und der Rückstand wird, wie zuvor beschrieben, weiterbehandelt. — *Herb. Hyoscyamus.* 20 g der gepulverten Droge werden kräftig mit 100 g Äther und 8 g 10%igem NH_3 wenigstens 30 min lang geschüttelt und dann 15 min lang stehen gelassen. Die Mischung wird durch Watte in einen Scheidetrichter mit 10 ml Wasser filtriert. Dies wird so vorsichtig ausgeführt, daß der Bodensatz der ätherischen Lösung möglichst wenig aufgerührt wird. Die neue Mischung wird geschüttelt und die wäßrige Lösung abgezogen. 60 g der ätherischen Lösung (= 60% der Einwaage) werden in einen 150 ml-Kolben eingewogen und bis auf etwa 10 ml abdestilliert. Der Kolben wird 2mal mit je 10 ml Äther nachgespült und die ganze Menge fast zur Trockene eingedampft. Nach dem Zusatz von 8 ml 90%igem Äthanol wird völlig eingedampft. Der Rückstand wird mit 4 ml 0,1%iger Schwefelsäure erwärmt und gründlich vermischt. Die Mischung wird auf 12 g aufgefüllt, umgerührt und, falls trübe, durch Watte filtriert. 10 g Lösung (= 50% der Einwaage) werden mit 10 ml 90%igem Äthanol verdünnt und durch die Säule gegeben. Der Durchlauf wird nach dem Verdünnen mit 25 ml Wasser titriert.

Die einfache und rasche Bestimmung und Charakterisierung von Pektinen auf analytischem Wege gelingt nach L. Anyas-Weisz, J. Solms und H. Deuel[1] dadurch, daß mit Hilfe von *Kationen- und Anionenaustauschern* niedermolekulare Elektrolyte aus den Pektinlösungen entfernt werden und auch die bei der Verseifung acetylhaltiger Pektine abgespaltene Essigsäure zurückgehalten wird. Für die Bestimmungen sind lediglich acidimetrische Titrationen in wäßrigen Lösungen auszuführen. Als Kationenaustauscher können Wofatit K, Dowex 50 und Amberlite IR 120 in der H-Form verwendet werden. Für die Auflösung von Ca-Pektaten und -Pektinaten werden die Kationenaustauscher in der Na-Form angewendet. Als Anionenaustauscher bewähren sich Amberlite IR 4 B und Amberlite IRA 400. Gemischtbett-Austauscher aus Amberlite IR 120 und Amberlite IRA 400 sind leistungsfähig und vereinfachen die Bestimmung, weil nur mit einer Säule gearbeitet zu werden braucht. Das Verfahren beruht darauf, daß bei der Perkolation einer Na-Pektat-Elektrolytlösung über Kationenaustauscher in der H-Form und anschließend über Anionenaustauscher in der OH-Form die niedermolekularen Ionen quantitativ eingetauscht werden, während die hochmolekularen Pektinsäureanionen nicht zurückgehalten werden. Die freie Pektinsäure bleibt im Wasser

[1] Mitt. Lebensmittelunters. 42, 91 (1951).

gelöst oder suspendiert und kann im Filtrat titriert werden. Hochmolekulare Pektinstoffe können daher vor und nach alkalischer Verseifung mit Hilfe von Austauschern von allen niedermolekularen Elektrolyten befreit werden. Durch einfache Titrationen lassen sich dann die freien Carboxylgruppen und die Estergruppen des Pektins ermitteln. Das Verfahren eignet sich zur Analyse ungereinigter Pektinpräparate und von in Pflanzenextrakten gelösten Pektinen. Wasserunlösliche Pektinsalze, besonders Ca-Pektinate, können durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher in der Na-Form in wasserlösliche Na-Pektinate übergeführt und so der Bestimmung zugänglich gemacht werden. Im Gewebe verankertes Protopektin kann erst nach der Überführung in wasserlösliches Pektin bestimmt werden.

Analysengang. Für die Bestimmung der *gesamten Uronsäure-Carboxylgruppen* des Peptins (p) wird die Untersuchungslösung mit einer Menge 0,1 n Natronlauge, die etwa der 10fachen Menge an vorhandenen Estergruppen entspricht, versetzt und bei Raumtemperatur 2 Std stehen gelassen. Bei sehr stark verdünnten Pektinlösungen ist die Laugenkonzentration etwas zu erhöhen. Anschließend werden durch Perkolation über Kationen- und Anionenaustauscher alle niedermolekularen Elektrolyte entfernt. Die Pektinsäure wird im Perkolat mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromthymolblau, auch Phenolphthalein, titriert. Die verbrauchten Äquivalente an NaOH entsprechen den Uronsäure-Carboxylgruppen p. — Zur Ermittlung der *freien (unveresterten) Carboxylgruppen* des Pektins (x) wird die Untersuchungslösung zur Entfernung aller störenden, niedermolekularen Elektrolyte über Kationen- und Anionenaustauscher perkoliert. Das Pektin wird im Perkolat mit Natronlauge titriert. Die verbrauchten Äquivalente NaOH entsprechen den freien Carboxylgruppen x. — Die *Methoxylgruppen* des Pektins (y) folgen als Differenz aus den Bestimmungen der gesamten und freien Uronsäure-Carboxylgruppen $y = p - x$.

Zur Berechnung der *Acetylgruppen* des Pektins (z) sind zunächst die *gesamten Estergruppen* des Pektins (e) zu bestimmen. Durch Zugabe eines genau bekannten Überschusses an NaOH zur neutralisierten Pektinlösung werden alle Estergruppen verseift. Die nicht verbrauchte Lauge wird mit Säure zurücktitriert. Die verbrauchten Äquivalente NaOH entsprechen den gesamten Estergruppen e. Die Acetylgruppen z ergeben sich als Differenz zwischen den gesamten Estergruppen e und den Methoxylgruppen y, also zu $z = e + x - p$. — Etwa vorhandene niedermolekulare Ester, die die Bestimmung der Acetylgruppen stören können, müssen vor der Bestimmung von e durch Umfällung des Pektins abgetrennt werden. — Bei hohem Gehalt der Untersuchungslösung an niedermolekularen Elektrolyten ist die Perkolation vor der Bestimmung von e über Kationen- und Anionenaustauscher empfehlenswert. Die Bestimmungen von p, x und e werden zweckmäßig an getrennten Proben ausgeführt, wozu aliquote Teile der Untersuchungslösung entnommen werden.

Der *Gehalt an Pektinstoff in g* kann nach folgenden Gleichungen berechnet werden: g Pektinsäure $= 176 \cdot p$; g Ca-Pektat $= 195 \cdot p$; g Pektin ohne Acetylgruppen $= 176 \cdot x + 190 \cdot y$; g Pektin mit Acetylgruppen $= 176 \cdot x + 190 \cdot y + 42 \cdot z$. Die Veresterungsgrade des Pektins in Prozenten ergeben sich aus folgenden Gleichungen: Veresterung mit Methylalkohol in Prozenten $= 100\ y/p$; Veresterung mit Essigsäure in Prozenten $= 100\ z/2\ p$.

Zur *Durchführung des Ionenaustausches* werden je 30 ml Kationen- und Anionenaustauscher, die nach den Fabrikvorschriften regeneriert und mit dest. Wasser solange ausgewaschen werden, bis das abfließende Wasser gegen Bromthymolblau praktisch neutral reagiert, in wäßriger Aufschlämmung in getrennte Perkolationsröhren (16—18 mm ⌀), die unten mit einem Hahn versehen sind, gespült. Die

Säule des Kationenaustauschers wird über der des Anionenaustauschers angeordnet und ist mit einem Trichter versehen. Beide Röhren werden miteinander verbunden, so daß eine zusammenhängende Flüssigkeitssäule gebildet wird. Die Analysenlösung, die höchstens 6—8 mval auszutauschende Elektrolyte enthalten darf, wird tropfenweise perkoliert (20—25 ml/min). Nach der Perkolation wird mit 300—400 ml dest. Wasser nachgewaschen. Die Perkolation von Pektinlösungen mit mehr als 0,5% Pektin ist wegen zu hoher Viscosität und infolgedessen verlangsamtem Durchlauf sowie wegen der Gefahr der Ausflockung von Pektinsäure auf dem Kationenaustauscher zu vermeiden.

Zur *Bestimmung des Pektins in Konfitüren bzw. Fruchtsäften* werden aliquote Teile der filtrierten Lösung einer bestimmten Menge Konfitüre in Wasser bzw. 25 ml des reinen Fruchtsaftes in der zuvor beschriebenen Weise behandelt. Etwa vorhandenes Eiweiß kann vor der Analyse mit Tannin ausgeflockt werden. Aus *Zuckerrübenschnitzeln* wird das Pektin mit stark verd. Natronlauge extrahiert, und die Bestimmungen werden in aliquoten Teilen dieser Lösung ausgeführt. *Unlösliches Ca-Pektinat* wird in Kontakt mit einem größeren Überschuß an Kationenaustauscher in der Na-Form in wenig Wasser unter Schütteln als Na-Salz gelöst. Dann wird die gesamte Mischung auf eine Säule mit der Na-Form eines Kationenaustauschers gebracht, perkoliert und mit Wasser gewaschen. In aliquoten Teilen des im Meßkolben aufgefüllten Perkolates wird das Pektin in üblicher Weise bestimmt.

Das Verfahren liefert Werte, die in guter Übereinstimmung mit aus bisher üblichen Analysenverfahren gewonnenen stehen. R. Klement.

Zur Frage der Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen[1] liegen drei neue Abhandlungen vor. F. L. Hahn[2] setzt sich mit den Vorschlägen von H. Malissa und H. Flaschka[1] auseinander. Er empfiehlt schließlich, daß man eine analytische Reaktion durch die *Empfindlichkeit* und den *Grenzexponenten* p_D kennzeichnen sollte. Als Symbol für die Empfindlichkeit wird die Bezeichnungsweise von F. Feigl beibehalten: Empf. $= X[S]^y$ [X bedeutet die Erfassungsgrenze in μg, y das Arbeitsvolumen in ml, S die Arbeitstechnik (Tüpfelplatte, Papier, Reagensglas usw.)]. Der Grenzexponent p_D ist definiert durch $p_D = -\log D$, wenn mit D die Grenzverdünnung bezeichnet wird. — Der p_D-Wert von Hahn stimmt mit dem von Malissa[1] angewendeten D-Wert überein. In seiner neuen Abhandlung führt H. Malissa[3] Gründe an, welche ihn veranlassen, die Bezeichnung D an Stelle der richtigeren Bezeichnung p_D beizubehalten. Der Hauptgrund ist der, daß Verwechslungen mit der praktischen Empfindlichkeit vermieden werden sollen, für die die frühere Bezeichnung D_p beibehalten wird. In 2 Tabellen stellt Malissa für alle im „Quatrième Rapport“[4] enthaltenen Reaktionen die Werte für die absolute und die praktische Empfindlichkeit, D_a und D_p zusammen. — J. Gillis[5] kennzeichnet die Empfindlichkeit einer analytischen Reaktion durch die gleiche positive Zahl wie die genannten Autoren. Die Definition von Gillis lautet aber $n = -\log \frac{a}{b}$, worin a die Erfassungsgrenze des gelösten Stoffes A und b das Volumen des Lösungsmittels B bedeuten. Dann kann man auch $-\log a = p_A$ und $-\log b = p_B$ setzen und erhält $n = p_A - p_B$. Dieser Ausdruck eignet sich

[1] Vgl. diese Z. **132**, 278 (1951).

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 26 (1951).

[3] Mikrochemie (Wien) **38**, 33 (1951).

[4] P. E. Wenger und Y. Rusconi: Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, Quatrième Rapport. Societé d'Edition d'enseignement Supérieur, Paris 1950.

[5] Mikrochemie (Wien) **38**, 50 (1951).

zur graphischen Darstellung. Trägt man die p_A- und p_B-Werte auf den Achsen eines Koordinatensystems auf, so ist die Empfindlichkeit einer analytischen Reaktion durch eine Gerade wiedergegeben, die die Erfassungsgrenze festlegt. Diese graphische Darstellung, ihre Vorteile und die sich daraus ergebenden Schlüsse werden ausführlich auseinandergesetzt. A. KURTENACKER.

Die Rolle der organischen Reagenzien in der Chemie der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen behandelt F. FEIGL[1] in einem zusammenfassenden Vortrag. Das Thema ist in folgende Abschnitte gegliedert: 1. Gruppenwirkung in den organischen Reagenzien (Nitrosophenylhydroxylamin, Dimethylglyoxim, Dipyridyl, Nitrosonaphthol, Dimethylaminobenzylidenrhodanin usw), 2. Auffindung neuer Komplexverbindungen bei Verwendung organischer Reagenzien (z. B. Komplexe von Palladium mit Fuchsinchlorhydrat und mit Dimethylglyoxim), 3. Echte und falsche Gleichgewichte bei Reaktionen mit organischen Reagenzien, 4. Maskierung von Reaktionen und Verhalten der innerkomplexen Verbindungen, 5. Adsorptionsverbindungen und Lacke. Es ist unmöglich, die große Fülle von interessanten Einzelheiten kurz wiederzugeben, deshalb sei auf die in englischer und deutscher Sprache erschienenen Originale verwiesen.

PH. W. WEST[2] gibt eine Übersicht über *die Fehlerquellen und Störungen bei Anwendung der organischen Reagenzien* in der anorganischen Analyse. Die Reagenzien enthalten von der Darstellung her häufig Beimengungen, die Fehler verursachen können; mitunter kommt es sogar vor, daß die beobachtete Reaktion gar nicht von dem Reagens selbst sondern von dessen Verunreinigung verursacht wird (z. B. ist bei der colorimetrischen Bestimmung von Zink mit Resorcin eine unbekannte Verunreinigung des Resorcins wirksam). In der qualitativen Analyse beobachtet man oft die negative oder maskierende Störung, die auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist oder es können Reaktionsprodukte entstehen, die der Testreaktion ähnlich sind. In der Gewichtsanalyse bedingt die geringe Löslichkeit der organischen Reagenzien oft Fehler. Weitere Fehler können durch Mit- oder Nachfällung durch Verflüchtigung usw. entstehen. In der oxydimetrischen Maßanalyse sind organische Verunreinigungen Fehlerquellen, in der Colorimetrie können isomere Reagenzien und Reaktionsprodukte, Tautomerien usw. zu Fehlern Anlaß geben. Alle diese und auch andere Fehler- und Störungsursachen werden durch Beispiele belegt. A. KURTENACKER.

Bei Verwendung von halbmikrochemischen Analysenverfahren (20—60 mg Einwaage) erreicht man, wie CH. L. RULFS[3] zeigt, eine wesentliche Einsparung an Arbeitszeit bei gleicher Genauigkeit der Ergebnisse wie die der üblichen Arbeitsverfahren. Dies wird erläutert durch die Bestimmung des Eisens in Erzen und Tonen (Titration mit Bichromat), der des Chlors und Zinks (gravimetrisch als AgCl bzw. $Zn_2P_2O_7$) und der elektrolytischen Cu-Bestimmung. Genaue Vorschriften für die aus der Literatur allgemein bekannten Arbeitsverfahren sind angeführt.

W. GEILMANN.

Wasserbestimmung nach KARL FISCHER. Das Verfahren wurde von J. S. WIBERLEY[4] *als Mikromethode* ausgestaltet. Durch Anwendung einer capillaren Mikrobürette von 1 ml Inhalt und andere Vorsichtsmaßnahmen ist das FISCHER-Reagens so weit vor Luftfeuchtigkeit geschützt, daß meist nur etwa wöchentlich einmalige Titerkontrolle notwendig ist. Das Verfahren ist zunächst für die laufende Kontrolle

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1298 (1949); Österr. Chem.-Ztg. **51**, 118 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1342 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 46 (1951).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 656 (1951).

von *Erdölprodukten* wie *Gasolin, Petroleum, Heizöl, Schmierfett* bestimmt, es kann aber auch für andere Materialien, wie *Alkohole, Glykol, Glycerin, Seifen* usw. dienen. Der Reagenzienverbrauch ist gering, die Arbeitsweise so einfach, daß auch Ungeübte die Bestimmung durchführen können. Die Grenzempfindlichkeit beträgt 0,01% Wasser in 100 mg Fett u. dgl.

Man benutzt den in Abb. 1 angegebenen Apparat, der aus luftdicht abgeschlossenem System von Einfüllscheidetrichter, Vorratsgefäß, 1 ml fassender, in 0,01 ml geteilter Mikrobürette, Titrationsgefäß (für Flüssigkeiten Kölbchen mit Seitenansatz für Hahnpipetten, für Gewichtseinwäagen einfache Kölbchen) und magnetischem Rührer besteht. Das KARL-FISCHER-Reagens wird in 2 Lösungen angesetzt; Lösung 1 enthält 450 g wasserfreies Methanol und 50 g darin gelöstes Jod. Lösung 2: Man vermischt 160 ml Pyridin, das weniger als 0,1% Wasser enthält, in verschraubbarer 2-Literflasche mit 900 g wasserfreiem Methanol. Ferner entnimmt man einer Stahlflasche mit 99,5%igem reinem SO_2 28 ml in 50 ml-Meßröhre und gibt es zur eisgekühlten Pyridin-Methanolmischung unter gründlicher Durchmischung. Für eine Apparatfüllung mischt man 145 ml Lösung 1 mit 330 ml Lösung 2. Von der Reagenslösung soll 1 ml ungefähr 1 ml Wasser entsprechen. Wenn notwendig, kann man den Wirkungswert der Lösung durch Anwendung von mehr Jodlösung erhöhen, durch mehr Methanollösung abschwächen. 1 Liter der Endlösung soll nicht mehr als 300 ml Lösung 1 enthalten, damit der notwendige SO_2-Überschuß vorhanden ist. Vor Gebrauch spült man den Apparat gut mit Chromschwefelsäure, Wasser, schließlich mit wasserfreiem Methanol und etwas FISCHER-Reagens durch und trocknet. Gutes Hahnfett ist erforderlich. Zur Einstellung titriert man den Wassergehalt von 1 ml Methanol, ebenso 1 ml dieses Methanols, das auf 10 ml mit 0,025 ml Wasser zusätzlich versetzt ist. Der Wasserwert (ml Wasser pro ml FISCHER-Reagens) beträgt dann 2,50 dividiert durch die Differenz der beiden Titrationen. Die leichte Gelbfärbung von Anfang geht am Endpunkt plötzlich in ein dunkles Bernsteingelb über. Zur eigentlichen Titration gibt man zu 1 ml Methanol im Titrationsgefäß 1—5 ml Muster aus der Pipette hinzu; bei Heizöl ersetzt man Methanol durch 1 ml wasserfreies Äthylenglykol, bei Kohlenwasserstoffen durch 1 ml Chloroform; 2-Phasenlösungen müssen tüchtig gerührt werden. Proben, die mehr als 0,1% Wasser enthalten, werden stärker mit Methanol verdünnt. Von festen Stoffen wägt man in wie oben gesäubertem und getrocknetem Gefäß soviel ein, als etwa 1 mg Wassergehalt entspricht, und löst in den meisten Fällen mit 1 ml Methanol; nur Schmierfett wird in Xylol gelöst, dessen Wasserwert wie oben bestimmt worden ist. H. ZELLNER.

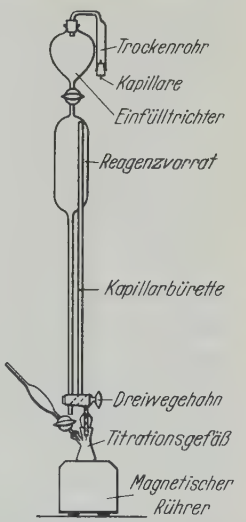


Abb. 1. Mikrobürette zur Wasserbestimmung nach KARL FISCHER.

W. CIUSA und E. MORONI[1] halten die Methode von KARL FISCHER für die *allgemeine* Verwendung wenig geeignet. Die Hauptschwierigkeit liegt in der völligen Lösung des Wassers durch Methylalkohol aus der Probe, die abhängig ist von der Wassermenge, der Art der Wasserbindung und den Eigenschaften der zu untersuchenden Probe. Bei völliger Ausschaltung der Luftfeuchtigkeit ist das Verfahren

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 273 (1951).

für flüssige Stoffe, die nicht mehr als 20 mg Wasser enthalten, anwendbar. Unter Einhaltung entsprechender Versuchsbedingungen ist die Methode für die Makro- und Mikrobestimmung von *alkoholischen Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Säureanhydriden* und ähnlichem zu empfehlen.

Einen Überblick über einige Entwicklungen im Gebrauch des Karl-Fischer-*Reagenses* gibt A. G. Jones[1]. Nicht empfohlen wird die mehrfach[2] vorgeschlagene Trennung des Reagenses in eine Lösung I von Methanol, Pyridin und SO_2 und II von J_2 in Methanol und Arbeit in der Weise, daß das Wasser in I gelöst und dann mit II titriert wird, da die durch den Feuchtigkeitsgehalt der Reagenzien bedingten Fehler nicht sicher auszuschließen sind. Zur Ermittlung des Endpunktes der Titration werden elektrische Indicatormethoden empfohlen, wobei vor allem die „dead stop"-Methode herangezogen wird, die durch Schaltskizzen erläutert ist. Interessant ist der Hinweis auf die Möglichkeit zur Bestimmung des Wasserdampfes in Gasen, die in der Weise erfolgt, daß solange Gas durch ein gemessene Menge Fischer-Reagens geleitet wird, bis dessen J_2 völlig verbraucht ist. Aus dem Wasserwert des Reagenses und der durchgeleiteten Gasmenge errechnet sich der H_2O-Gehalt des Gases. Die Endpunktbestimmung erfolgt elektrisch. Apparatur und Schaltsystem sind angeführt.

Auf einen zusammenfassenden Literaturbericht von J. Mitchell jr., L. R. Kangas und W. Seaman[3] über Ausführung und Anwendungen des Karl-Fischer-Verfahrens sei hingewiesen (21 Literaturzitate). W. Geilmann.

Die Regeln der Probenahme und den Einfluß der Probenahme auf die Untersuchungsergebnisse behandelt R. Laroche[4] sehr ausführlich. Vieles davon ist bekannt, wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Nachstehend seien die wichtigsten Regeln für die Probenahme und die Untersuchung wiedergegeben: 1. Man soll nie eine Probe analysieren, die aus sehr verschieden großen Stücken besteht. Man trennt die großen und kleinen Stücke voneinander, bestimmt ihr Gewichtsverhältnis, analysiert sie getrennt und berechnet dann den Durchschnittswert. 2. Das Gewicht der zu verarbeitenden Probe muß um so größer sein je größer die Stücke der Probe sind. 3. Man muß ein gewisses Minimum an Parallelanalysen durchführen. Das Minimum ist eine Funktion der Heterogenität des Materials. 4. Die Probe soll gleichmäßig aus allen Teilen des Materials genommen werden. 5. Man soll das Gewicht einer Probe niemals verkleinern (durch Vierteilung o. dgl.), ohne daß man zunächst die Stücke zerkleinert hat. 6. Zwischen der Zerkleinerung und der Gewichtsreduktion soll das zerkleinerte Material durch energisches Mischen homogenisiert werden. A. Kurtenacker.

Auf eigenartige Entmischungserscheinungen bei inhomogenen pulverigen Körpern macht A. Dolique[5] aufmerksam. Bemerkenswert ist, daß nicht nur durch Stoß, freien Fall oder bei längerer Lagerung durch „Sackung" eine Entmischung überhaupt eintritt, sondern daß dabei durch eine Art Siebwirkung spezifisch leichtere, aber feinkörnigere Körper durch Schichten von gröberen, aber spezifisch schwereren Teilchen hindurchfallen können. Das Ergebnis dieses Vorganges ist die paradox erscheinende Beobachtung, daß sich der *spezifisch schwerere Teil* der Mischung *im oberen Teil* derselben anreichert. A. Eichler.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 5 (1951).

[2] A. Johansson: Svensk Papperstidn. **50**, Nr. 11 B, 124 (1947); Acta chem. scand. (København.) **3**, 1058 (1949); vgl. diese Z. **132**, 434 (1951); Wn. Seaman, W. H. McComas and G. A. Allen: Analytic Chemistry **21**, 510 (1949); vgl. diese Z. **131**, 363 (1950); vgl. auch diese Z. **133**, 386 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 484 (1950).

[4] Chim. anal. **32**, 179 (1949).

[5] Chim. anal. **32**, 61 (1950).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur. Gustav Gassner: *Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel.* XII, 372 Seiten und 812 Abbildungen. 2. Auflage. Verlag Gustav Fischer, Jena 1951. Preis geb. DM 26,—.

Bereits die erste Auflage dieses Buches hatte eine überaus freundliche Aufnahme gefunden. Die neue Auflage hat zahlreiche Verbesserungen erfahren. Vor allem ist der Abschnitt Obst und Obstprodukte umgestaltet und durch Angaben über die Wildfrüchte erweitert worden. Ferner wurde ein Kapitel über Gemüse aufgenommen. Außerdem wurden an zahlreichen Stellen kleinere Veränderungen vorgenommen. Die Zahl der Abbildungen stieg dadurch um 94. Es ist daher zu erwarten, daß die neue Auflage von vielen Seiten begrüßt wird und daß sie weite Verbreitung finden wird, zumal gerade in den letzten Jahren die mikroskopische Untersuchung von besonderer Bedeutung war. Entsprechend der Absicht der Verfassers soll das Buch nicht nur eine Einführung für Studierende, sondern auch ein Handbuch für die Praxis sein. Einer Bitte des Verfassers im Vorwort folgend, sei daher für spätere Auflagen vorgeschlagen, am Schluß jeden Abschnittes wenigstens einen neueren Literaturhinweis zu geben, um das Aufsuchen von neueren Arbeiten zu erleichtern. Ferner würden Hinweise auf Milocorn und ein näheres Eingehen speziell auf die in den letzten Jahren vorgekommenen Verfälschungen erwünscht sein.

Der einheitliche Vergrößerungsmaßstab von 200 für alle Abbildungen ist auch in der neuen Auflage beibehalten worden, was ohne Frage zu begrüßen ist. Durch zahlreiche Übersichtstabellen wird die Bestimmung ähnlicher Bestandteile sehr erleichtert. Die Ausstattung ist vorzüglich. Die Anschaffung des Buches kann daher allen Interessenten durchaus empfohlen werden. A. Gehring.

Die Bestimmung von Kupfer, Silber und Wismut in Nahrungsmitteln oder anderen Proben biologischer Herkunft führen I. G. Družinin und P. S. Kislicyn[1] durch innere Elektrolyse aus. Die organische Substanz wird in üblicher Weise mit Schwefelsäure-Salpetersäure zerstört. 6 ml der Aufschlußlösung verdünnt man mit Wasser auf 100 ml und erwärmt auf 80° C. Dann taucht man die Elektroden, einen Graphitstab von 5 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser als Kathode und einen Zinkblechstreifen ($5 \times 1 \times 0{,}2$ cm) als Anode, ein. Bei der Bestimmung von Silber dient ein Kupferblechstreifen als Anode. Die Elektroden werden über ein Milliamperemeter kurzgeschlossen. Die Flüssigkeit hält man durch Einleiten eines kräftigen Kohlendioxydstromes dauernd in Bewegung. Bei einer Anfangskonzentration des zu bestimmenden Metalles von 0,001 bis 0,1 mg/ml sinkt die angezeigte Stromstärke (etwa 20 mA) im Laufe von 30—50 min ab und hat nach 60 min einen konstanten Wert (etwa 2 mA) erreicht, womit die Abscheidung des Metalles beendet ist. Das an der Kathode abgeschiedene Metall wird in Säure gelöst und nach bekannter Methode bestimmt (Cu: jodometrisch, Ag: nach Volhard, Bi: gravimetrisch als Sulfid). Da sich Wismut an Zink leicht durch Zementation niederschlägt, empfiehlt es sich zur Vermeidung von Verlusten, die Zinkanode vor der Elektrolyse mit Kollodium zu überziehen. Nach den Beleganalysen liegen die gefundenen Werte bei Kupfer und Wismut um 0—2,5%, bei Silber um 0—0,6% (relativ) niedriger als die vorhandenen Metallmengen. W. Antoni.

Für die Bestimmung von Nitrit und Nitrat in eiweißhaltigen Stoffen, z. B. in Milch oder Milchprodukten, empfiehlt H. Hänni[2] folgende colorimetrische Verfahren: *Zur Nitribestimmung* löst man die Probe in 2 n Natronlauge und fällt dann durch die

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 321 (1951) [Russisch].

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 912 (1951).

der Lauge äquivalente Menge 20%iger Aluminiumsulfatlösung aus. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil mit gleichen Teilen einer Lösung von Atoxycocain in Essigsäure und α-Naphthylamin in Essigsäure versetzt und die rote Farbe nach 40 min mit Filter S 53 im Stufenphotometer gemessen[1]. Erfassungsgrenze 0,8 μg NO_2. *Zur Bestimmung der Nitrate* wird die Probe mit 2 n Schwefelsäure gegen Bromkresolgrün angesäuert und zur Zerstörung von Nitrit mit 1 ml 1%iger Natriumazidlösung versetzt. Nach 30 min gibt man 2 n Natronlauge zu, bis sich die Eiweißstoffe vollständig gelöst haben, enteiweißt mit 20%iger Trichloressigsäure im Überschuß und füllt auf 50 ml auf. Man filtriert durch Weißbandfilter, alkalisiert 25 ml mit Ammoniak, dampft bis zur Trockne ein und gibt nach Zusatz von 1 ml Wasser 2 Tropfen reinstes 2,4-Xylenol und 5 ml 75%ige Schwefelsäure, die 5,4% Silbersulfat enthält, zu. Man verschließt sofort, läßt 10 min stehen und kann dann das gebildete 6-Nitroxylenol nach Zusatz von 20 ml Wasser abdestillieren. Als Vorlage dienen 2 ml n Natronlauge, in welcher sich das Nitroxylenol mit tiefgelber Farbe löst. Man füllt auf 15 ml auf und mißt die Farbe mit Filter S 47. Es sind 4—200 μg Nitrat bestimmbar. K. Hinsberg.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Kleine Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft bestimmt C. J. Snijders[2] photometrisch und zwar H_2S nach Überführung in Wismutsulfid. CS_2 als Kupfer(I)-äthylxanthat. Man saugt die zu untersuchende Luft mittels eines Aspirators durch 5 miteinander Glas an Glas verbundene Gaswaschflaschen, von denen die ersten zwei je 10 ml $BiCl_3$-Lösung zur Absorption von H_2S, die letzten drei je 10 ml alkoholische n Kalilauge zur Absorption von CS_2 enthalten. Die $BiCl_3$-Lösung wird erhalten, indem man 10 g $BiCl_3$ in 80 ml Salzsäure (D 1,19) löst, der Lösung 100 ml 0,5%ige wäßrige Gelatinelösung (als Schutzkolloid) zufügt und das Ganze mit Wasser auf 1 l verdünnt. Nach Durchleiten der gewünschten Luftmenge bringt man den Inhalt der ersten zwei Waschflaschen in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit 0,05%iger Gelatinelösung zur Marke auf und mißt die Extinktion mit Orangefilter gegen eine Blindlösung. Der Inhalt der letzten drei Waschflaschen wird ebenfalls in einen 50 ml-Meßkolben übertragen. Man säuert mit 4 n Essigsäure an, gibt 4 Tropfen Kupferacetatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion mit Blaufilter gegen eine Blindlösung. Die Gehalte an H_2S und CS_2 werden Eichkurven entnommen, die man mit Hilfe von Standardlösungen von Na_2S und CS_2 gewinnt. Die Na_2S-Lösung stellt man her durch Auflösen von 9 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in 100 ml Wasser, Zufügen von 100 ml Glycerin als Antioxydans und Auffüllen mit ausgekochtem Wasser auf 1 l. Der Titer wird jodometrisch festgestellt und muß alle 3 Tage kontrolliert werden. Zum Gebrauch verdünnt man die Lösung unter Zugabe des gleichen Volumens Glycerin mit 0,05%iger Gelatinelösung bis auf einen Gehalt von 0,05 mg H_2S je ml. Zur Herstellung der CS_2-Lösung bringt man etwa 100 mg CS_2 (genau gewogen) in 10 ml alkoholische n Kalilauge und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Von dieser Lösung bringt man die 5 mg CS_2 entsprechende Menge in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 1 ml dieser Lösung enthält 0,05 mg CS_2. A. Kurtenacker.

Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Benzol mit seinen Banden bei 2682, 2611, 2547, 2480, 2430, und 2375 ÅE benutzen Bouillot und Berton[3] *zur unmittelbaren spektrographischen Bestimmung toxischer Dosen von Benzol in der Luft*

[1] Vgl. L. Jendrassik und E. Falczik-Szabó, Biochem. Z. **261**, 110 (1933).

[2] Chem. Weekblad **46**, 343 (1950).

[3] Bull. Soc. chim. France **1951**, 317.

von Fabrikräumen. Ein 3 m langes Rohr, dessen Enden mit Quarzfenstern verschlossen sind, enthält die zu untersuchende Gasprobe. Das kontinuierliche Licht einer Wasserstoff-Hochdruckentladung geht hindurch und im Spektrum können deutlich die Absorptionsbanden des Benzols beobachtet und durch Eichung quantitativ ausgewertet werden. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung von Toluol, Xylol und Chloraethylen-Verbindungen geeignet.

Das vorstehende Verfahren wird von J. Bouillot[1] ausgedehnt auf 5 m lange Absorptionsrohre, in denen eine Reihe verschiedener Substanzen auf ihre Absorption untersucht wurden. J. v. Calker.

Zwei Systeme von Kältefallen, mit deren Hilfe gewisse flüchtige, in großer Verdünnung vorhandene Verunreinigungen der Luft, wie Schwefeldioxyd, Benzol, Aldehyde, Ketone und organische Säuren niedergeschlagen und gesammelt werden können, beschreiben R. D. Cadle, M. Rolston und P. L. Magill[2]. Die Kühlsysteme bestehen aus Kombinationen von Dewar-Flaschen, Kühlröhren und Schlangenkühlern. Sie werden durch Trockeneis-Isopropylalkohol-Mischungen oder durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Die wirksame Oberfläche wird durch Füllkörper, wie Glasperlen. Metalldichtungsringe (nach Art der Raschig-Ringe) vergrößert. Beim Durchleiten von Luft durch diese Systeme werden 80—93% der Verunreinigungen niedergeschlagen. Formaldehyd kann sogar vollständig aus der Luft entfernt werden. R. Lang.

Über die Analyse von Tallöl und Tallölestern stellte E. Hezel[3] Untersuchungen an. Tallöl ist ein zur Herstellung von Bindemitteln verwendetes Nebenprodukt der Papierfabrikation. Es enthält etwa 30—50% Harzsäuren, 60—45% Fettsäuren, 1—6% oxydierte Säuren (aus Harz- und Fettsäuren), 1—10% und mehr Unverseifbares. Für die Prüfung empfiehlt Verfasser folgenden Analysengang: Die Säurezahl gibt Auskunft darüber, ob ein Tallöl mit freien Harz- und Fettsäuren vorliegt oder ein Tallölester. In letzterem Falle (Säurezahl unter 170—180) muß, da die Harz- und Fettsäuren nur bei freien Tallölsäuren getrennt werden können, zuerst der Ester *verseift* werden, indem man ungefähr 4 g Substanz in etwa 10 ml Benzol und 50 ml 0,5 n methanolischer Kalilauge in einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben von 200 ml bei 100° zur Trockne verdampft und dann noch weitere 3 Std im Trockenschrank beläßt. — Es folgt nun die Abscheidung der *oxydierten Säuren,* welche zu hohe Werte für die Harzsäuren verursachen würden. Man löst den Inhalt des Kolbens in heißem Wasser, überschichtet die alkalische Lösung in einen Scheidetrichter mit Petroläther (Sdp. 30—60°) und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Harz- und Fettsäuren lösen sich in dem Petroläther, während die oxydierten Säuren weder in Petroläther noch in der verdünnten Salzsäure löslich sind. Die wäßrige salzsaure Schicht wird noch zweimal mit wenig Petroläther extrahiert und kann dann verworfen werden. Die vereinigten Petroläther-Auszüge werden nochmals mit Wasser gewaschen. Die oxydierten Säuren setzen sich meist an den Wandungen des Scheidetrichters fest, so daß man die Lösung der Harz- und Fettsäuren in einen zweiten Scheidetrichter überführen kann. Zur Reinigung der ausgefallenen oxydierten Säuren von eingeschlossenen Harz- und Fettsäuren löst man sie in wenig 2 n wäßriger Kalilauge, überschichtet mit Petroläther und setzt durch verdünnte Salzsäure die Säuren wieder in Freiheit. Die oxydierten Säuren scheiden sich von neuem aus und die zuerst eingeschlossenen Harz- und Fettsäuren befinden sich im Petroläther, den man mit der ersten Petroläther-Lösung vereinigt. Die oxydierten Säuren im Scheidetrichter werden mit

[1] Bull. soc. chim. France **1951,** 317.

[2] Analytic. Chemistry **23,** 475 (1951).

[3] Fette u. Seif. **52,** 149 (1950).

destilliertem Wasser halogenfrei gewaschen, dann mit Methanol, gegebenenfalls unter Zusatz von destilliertem Methylenchlorid oder Chloroform in Lösung gebracht, in einen mit Siedesteinchen versehenen gewogenen Kolben übertragen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Im Petroläther befindet sich neben den Harz- und Fettsäuren auch das *Unverseifbare*. Zur Bestimmung desselben zieht man die Harz- und Fettsäuren durch Zusatz von wäßrigem Alkali aus der Petroläther-Lösung aus. Dann wird die wäßrig-alkalische Schicht noch zweimal mit Äthyläther ausgezogen, wobei auch die letzten Anteile des Unverseifbaren, insbesondere vorhandene Sterine, in die Ätherlösung übergehen. Die vereinigten Petroläther- und Äther-Auszüge werden nochmals mit etwas wäßriger Lauge gewaschen (Lauge kommt zu den Harz- und Fettsäuren), dann mit Wasser, bis keine alkalische Reaktion mehr feststellbar ist. Man verdampft in einem mit Siedesteinchen versehenen gewogenen Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von etwas Methanol zur Trockne, bringt bei 100° zur Gewichtskonstanz und hat damit das Unverseifbare bestimmt. — Zur Bestimmung der Harz- und Fettsäuren überschichtet man die alkalisch-wäßrige Lösung mit Petroläther, säuert mit verd. Salzsäure an und schüttelt. Die wäßrige Schicht wird noch ein zweites Mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petroläther-Auszüge werden in einem mit Siedesteinchen gewogenen Erlenmeyer-Kolben gesammelt und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. So erhält man die *Summe der Harz- und Fettsäuren*. Ihre Trennung beruht, wie bekannt, darauf, daß sich die Fettsäuren mit Methylalkohol in Gegenwart eines Katalysators (Schwefelsäure[1], p-Toluolsulfonsäure[2]) sehr leicht verestern, während die Harzsäuren frei bleiben und mit Alkali titriert werden können. Nach den Versuchen des Verfassers löst man 3—5 g des Gemisches von Harz- und Fettsäuren in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 10 ml Benzol, fügt 10 ml 10%iger methanolischer Lösung von p-Toluolsulfonsäure zu, verestert durch 30 min langes Erhitzen im Trockenschrank bei 100° und titriert dann mit 0,5 n Kalilauge gegen einen Mischindicator aus gleichen Volumteilen Thymolblau- und Thymolphthalein-Lösung bis zur Blaufärbung. Man berechnet die Harzsäuren als Abietinsäure (Mol.-Gew. = 302) und findet a%. An diesem Wert ist für mittitrierte (unveresterte) Fettsäure eine Korrektur anzubringen. Da im Durchschnitt 2,7% der Fettsäure unverestert bleiben, beträgt der Wert für die korrigierte Abietinsäure: % Abietinsäure = a — 0,027 ([Summe d. % Harz- u. Fettsäuren] — a).

Polymerisierte Fettsäuren lassen sich unter den angegebenen Bedingungen ebenso leicht verestern wie unpolymerisierte Fettsäuren; sie stören also nicht. Zur Feststellung der *Verseifungszahl* bei den schwer verseifbaren Harzestern verdampft man 4 g Substanz mit 50 ml 0,5 n methanolischer Kalilauge und 10 ml Benzol im Trockenschrank bei 100° unbedeckt allmählich zur Trockne und läßt 3 Std. im Trockenschrank bei 100° stehen. Dann wird in Wasser und Methanol 1 : 1 gelöst, gegen Thymolphthalein mit 0,5 n Salzsäure schwach angesäuert und die Kohlensäure durch anhaltendes schwaches Kochen ausgetrieben. Auch bei 30 min langem Kochen darf keine Blaufärbung mehr eintreten. Dann wird mit 0,5 n Kalilauge der genaue Neutralisationspunkt eingestellt, der als Nullpunkt für die nun folgende Titration gilt. Man setzt Bromphenolblau zu und titriert bis zum Umschlag von Blau nach reinem Gelb. Die jetzt verbrauchte Menge 0,5 n Salzsäure gilt als Grundlage für die Berechnung der Verseifungszahl. Am besten verwendet man 0,5 n Salzsäure in Wasser und Methanol 1 : 1, um einer Dissoziation durch Wasser vorzubeugen.

[1] Hastings, R., u. A. Pollak: Fette u. Seif. **46**, 404 (1939); vgl. auch diese Z. **119**, 305 (1940).

[2] Sandermann: Fette u. Seif. **51**, 173 (1944).

In einem Tallöl-Alkydharz kann man den Phthalsäuregehalt bestimmen, indem man die Lösung, in der man die Verseifungszahl festgestellt hat, mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, mit Benzol ausschüttelt und in dieser benzolischen Lösung (nach wiederholtem Waschen mit 3%iger NaCl-Lösung) die Harz- und Fettsäuren ohne Phthalsäure mit 0,5 n methanolischer Kalilauge titriert. Der Minderbetrag gegen die vorher bei der Verseifungszahl verbrauchte Salzsäuremenge ergibt den Phthalsäuregehalt. A. Grohmann.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Gallowachs (Gemisch von isomeren Tetra- und Trichlornaphthalinen) verwenden V. I. Kuznecov und Z. M. Pimenova[1] die Reaktion mit Dimethylanilin, die zur Bildung einer gelbgefärbten Molekülverbindung führt. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,1 mg in 0,5—1,0 ml Lösung. Zur Bestimmung von *Gallowachsstaub in der Luft* werden 300—600 l Luft durch hydrophile Watte geleitet, die Watte wird mit Äther ausgewaschen, der Äther verdampft und der Rückstand in 0,5 oder 1,0 ml frischdestilliertem Dimethylanilin gelöst. Die entstehende Färbung wird mit Standardlösungen verglichen. Bienenwachs, Kampher, Schellack, Paraffin, Ceresin und Carnaubawachs geben diese Reaktion nicht. Savol (Gemisch von polymeren Diphenylpolychloriden) und elementarer Schwefel geben mit Dimethylanilin die gleichen gelbgefärbten Lösungen wie Gallowachs. A. Trofimow.

Zur Mikrobestimmung der Säurezahl im Farben- und Lacklaboratorium schlagen H. Lackner und H. Flaschka[2] die Verwendung wäßriger Natronlauge an Stelle von alkoholischer Kalilauge vor. Nachteile der letzteren sind die größere Empfindlichkeit gegen Luftkohlensäure und der größere Temperaturkoeffizient. Ferner schließt die wäßrige Lauge Verharzungen aus und läßt sich leicht durch Verdünnung einer 0,1 n Stammlösung mit ausgekochtem Wasser herstellen. Die durch das Wasser bewirkten Trübungen umgehen die Verfasser, indem sie die Probe in Benzol-abs. Alkohol 1 : 1 lösen. Als Indicator dient Alkaliblau 6 B (1% in 96%igem Alkohol). Die Einwaagen betragen 2—10 mg bei Anwendung von 0,025 n Lauge. An Lösungsmittel sind 1 bis max. 2 ml erforderlich. Das Lösungsmittel wird zunächst mit der Lauge eben auf Hellrot titriert, dann wird die Bürette auf Null eingestellt. Man fügt nun die Substanz zum Lösungsmittel und titriert wieder auf Hellrot. Es ist darauf zu achten, daß die Atemluft nicht über das Spitzröhrchen und über die Bürettenspitze streicht. Benutzt wird eine Mikrobürette nach G. Gorbach. Eine ausführliche Arbeitsvorschrift wird gegeben. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 1—2%. W. Schmieden.

Die Naphthalin-Bestimmung in Teerölen beruht auf Feinfraktionierung unter Benutzung einer Füllkörperkolonne und Wägung des überdestillierten Naphthalins. Da die leistungsfähigen Kolonnen sehr teuer sind und sich für die Verwendung im Betrieb nicht eignen, hat F. Eckert[3] eine Destillationseinrichtung konstruiert, bei der ein Messingrohr von 130 cm Länge und 2 cm lichter Weite als Kolonnenrohr dient. Es ist mit „Braunschweiger Wendeln" (Ringen aus V_2A-Drahtspiralen) gefüllt und durch einen mit Schlackenwolle gestopften Blechmantel von reichlicher Weite isoliert. Mit der Einrichtung erhält man in einem Arbeitsgang ein Naphthalin mit einem Erstarrungspunkt, der nur 2—2,5° unter dem des reinen Naphthalins liegt. Die Apparatur ist in der Arbeit genau beschrieben und abgebildet.
A. Kurtenacker.

---

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 131 (1951) [Russisch].
[2] Fette u. Seif. **52**, 737 (1950).
[3] Gas- u. Wasserfach **92**, 49 (1951).

Über eine quantitative Bestimmung von technischem Trikresylphosphat (TKP) und der darin enthaltenen ortho-Komponente (o-TKP) auf colorimetrischem Wege berichten W. Borgmann und G. A. Hunold[1]. Danach werden 0,8—0,9 g TKP mit 50 ml verdünntem Äthylenglykol vom Kp 130° (120 ml Glykol + 25 ml dest. Wasser) und 2 g Natriumhydroxyd 3 Std am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung mit verdünnter H_2SO_4 gegen Kongorot angesäuert und in einem 250 ml-Meßkolben mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt (Lösung a).

Bestimmung von TKP als Nitrosokresol: 10 ml der Lösung a werden nochmals zu 250 ml mit dest. Wasser aufgefüllt und von dieser zweiten Verdünnung 10 ml in einem Colorimeterzylinder (20 cm Länge und 3 cm Durchmesser) nach einer schon von B. Lange[2] erwähnten Methode mit 1 ml einer 10%igen Natriumnitritlösung und 1 ml einer 1 : 10 verdünnten H_2SO_4 versetzt. Nach 15 min werden 5 ml 5%ige Natronlauge hinzugefügt; die nun gelb gefärbte Lösung wird bis zur Marke (50 ml) mit Wasser aufgefüllt und anschließend durch Vergleich mit Standardlösungen colorimetrisch bestimmt. Als Standardlösungen werden Lösungen von bekanntem Kresolgehalt benutzt, die in gleicher Weise behandelt sind und o-, m- und p-Kresol im Verhältnis 1 : 1 : 1 enthalten. Bei Konzentrationen von 0,2—3 mg Kresolmischung ergibt sich eine Farbskala von hellgelb bis dunkelgoldgelb.

Bestimmung von o-TKP als Benzeinfarbstoff: Dieser Methode liegt die schon von B. Wurzschmitt[3] für den o-TKP-Nachweis verwendete Melzersche Reaktion auf Phenole[4] zugrunde. 5 ml der Lösung a mit etwa 15—20 mg Kresolgemisch, einer für die Farbstoffkondensation günstigen Menge, werden in einem Schütteltrichter von etwa 100 ml Inhalt zunächst mit 4 ml und danach noch zweimal mit je 2 ml Chloroform ausgeschüttelt und die gesammelten Extrakte in einem Handzentrifugenröhrchen unter ständigem Schütteln im Dampf eines siedenden Wasserbades eingedampft. Äther ist als Extraktionsmittel ungeeignet, da nach dem Verdampfen geringe, oft peroxydhaltige Ätherreste die Farbstoffbildung verhindern können.

Das im Zentrifugenröhrchen verbliebene Kresolgemisch wird mit 1 Tropfen Benzaldehyd und 2 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und die Mischung 3 min im Ölbad bei 140° C kondensiert. Nach dem Abkühlen wird das Kondensat im Röhrchen mit 5 ml einer 5%igen methylalkoholischen Natronlauge übergossen und durch Rühren mit einem Glasstab in Lösung gebracht. Die Farbstofflösung wird unter Druck durch einen Jenaer Analysentrichter unter Verwendung eines gehärteten Filters (Schleicher & Schüll, Nr. 589[3]) filtriert, Röhrchen und Filter werden mit Methanol nachgewaschen und das dunkelblauviolett gefärbte Filtrat wird in einem 50ml-Meßkolben bis zur Marke mit Methanol aufgefüllt. Von dieser Farblösung wird ein aliquoter Teil in einen Colorimeterzylinder abpipettiert, mit Methanol bis zur Marke verdünnt und mit Standardlösungen von bekanntem o-Kresolgehalt verglichen. Zur Herstellung einer Standard-Stammlösung werden genau 5 mg o-Kresol unter den gleichen Bedingungen wie bei der Probelösung kondensiert. Von der erhaltenen Stammlösung werden 6—7 Verdünnungen hergestellt; der o-Kresolgehalt bewegt sich in der Größenordnung von etwa 0,1—0,4 mg und ergibt eine Farbskala von hellblau (aquamarinfarbig) bis dunkelblau mit violettem Stich.

B. Schühlein.

Einen neuen Nachweis der Tylose beschreibt Hans Freytag[5]. Der Nachweis beruht auf der an sich bekannten Abspaltung von Oxymethylfurfurol aus Tylose

[1] Z. f. Hygiene **133**, 26 (1951).

[2] Lange, B.: Colorimetrische Analyse, S. 322. Verlag Chemie, Berlin 1944.

[3] Diese Z. **129**, 233 (1949).

[4] Vgl. diese Z. **37**, 345 (1898).

[5] Kimya ve Sanayi (Istanbul) **24**, 217 (1951) (türkisch).

bzw. Polyhexosen durch konz. Schwefelsäure und seine Kondensation mit 2,7-Dioxynaphthalin, wobei sich eine im allgemeinen rotviolette Färbung ausbildet; gleichzeitig zeigt sich im filtrierten UV-Licht eine citronengelbe Fluorescenz. E. Weber[1] hatte eine ähnliche Reaktion angegeben, bei der statt des Dioxynaphthalins Fettalkoholsulfat, Alkylphenylsulfonat, Witolat, Marlinol und Nekal 3 x verwendet werden. Dioxynaphthaline wurden schon von R. Neu[2] benutzt, im Zusammenhang mit einer Unterscheidungsmöglichkeit gegen Alginsäure[3]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Webersche Reaktion insofern erweitert, als p-Dimethylaminobenzaldehyd und Vanillin an Stelle des Oxymethylfurfurols traten, wodurch sich der Einzelnachweis capillaraktiver Substanzen verfeinern lassen dürfte. Es ist zu erwarten, daß die analytisch schwer zu identifizierenden capillaraktiven Stoffe nach der „Einkreisungsmethodik" gefaßt werden könnten. Unter einer solchen Methodik soll die Ausführung ähnlicher Nachweisreaktionen verstanden werden, die sich voneinander durch die Wahl verschiedener, aber verwandter Verbindungen als Reagens, in diesem Falle also durch verschiedene (aromatische) Aldehyde unterscheiden.

Tabelle 1. *Nachweis kapillaraktiver Substanzen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd bzw. mit Vanillin.*

Capillaraktive Substanz	p-Dimethylaminobenzaldehyd-reaktion nach			Vanillin-Reaktion nach		
	1 min	10 min	60 min	1 min	10 min	60 min
Gardinol SL (a) .	hellbraun	rot	rotbraun	grünlich-rosa	rosa	rotviolett
Genopur W (b) . .	rot	dunkelrot	rotbraun	dunkel-violett	braun	braun
Igepal B (c) . . .	rotbraun	rotbraun	rotbraun	ziegelrot	dunkelrot	dunkelrot
Igepal C, kon. (c) .	dunkelrot	rotbraun	rotbraun	ziegelrot	kirschrot	dunkelrot
KA-Pulver (c) . .	rot	rotbraun	rotbraun	orange	ziegelrot	dunkelrot
Lamepon 4 BK (d)	stark rot	rot	rot	keine Färb.	hellbraun	hellbraun
Lamepon 4 C (d) .	rotbraun	rotbraun	braun	braun	braunrot	braunrot
Leonil DB (c) . .	violett	rosaviolett	rötlich-violett	grüngelb	hellbraun	hellbraun
Medialan K konz. (c)	rot	schmutzig-violett	braun-violett	dunkelrot	dunkelrot	rotbraun
Prästabitöl (e) . .	rotbraun	dunkelrot	dunkelrot	rot	rotviolett	dunkelrot
Sapogenat B neu (b)	dunkelrot	dunkelrot	braun	kirschrot	dunkelrot	braunrot
Soromin A (f) . . .	dunkel-fleisch-farben	hellrot	—	grüngelb	hellbraun	hellbraun
Soromin AF (f) . .	rot	violett	kirschrot	orange	rot	rot
Soromin S (f) . . .	rotbraun	braun	rotbraun	rot	dunkelrot	rotbraun
Soromin SG (f) . .	rosa	rotviolett	rot	schwach rosa	rot	rot
Texapon W (g) . .	rosarot	rosarot	rot	rosa	rosarot	rot
Vinkol RT (h) . .	stark rot	rot	dunkelrot	blutrot	dunkelrot	braun
Vinkol GFA (h) . .	ziegelrot	dunkelrot	braun	dunkelrot	dunkelrot	violett-braun
Warolat U (i) . . .	rot	dunkelrot	dunkelrot	hellrot	rot	dunkelrot
Witolat (j)	stark rot	dunkelrot	dunkelrot	ziegelrot	grünblau	tintenblau

(a) Böhme Fettchemie, Düsseldorf; (b) Anorgana, Gendorf/Obb.; (c) Farbwerke Höchst; (d) Tepha, Illertissen/Bay.; (e) Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld; (f) Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; (g) Deutsche Hydrierwerke, Düsseldorf; (h) Schill & Seilacher, Stuttgart; (i) Farbenfabriken Bayer, Leverkusen; (j) Imhausen & Co,. Witten/Ruhr.

[1] Fette u. Seifen **52**, 477 (1950).

[2] Dtsch. Lebensm.-Rdsch. **1950**, 207.

[3] Vgl. hierzu H. Freytag: Diese Z. **133**, 429 (1951).

Nachweis von Tylosen: Das wenig haltbare, daher stets frisch zu bereitende Reagens besteht aus einer Lösung von 0,01 g 2,7-Dioxynaphthalin in 100 ml konz. Schwefelsäure. 2—3 ml Tyloselösung unterschichtet man mit 1—2 ml des Reagenses. Sofort oder nach kurzer Zeit tritt an der Trennfläche rotviolette Färbung auf. Bei vorsichtigem Umschütteln (Kühlen!) färbt sich die ganze Flüssigkeit. Die Fluorescenz unter der Analysenquarzlampe ist citronengelb. Die stark grüngelb leuchtende Eigenfluorescenz der Reagenslösung, die sonst stören müßte, verschwindet bei Verdünnung durch die zu prüfende Lösung. Liegt feste Substanz vor, so fügt man erst etwas Wasser zu und dann das Reagens. Die Empfindlichkeit ist nicht groß (vgl. Fußnote 4), doch ausreichend. Stärke, Traubenzucker, Pektinsäure und Traganth stören, da sie ähnliche Reaktionen liefern.

Nachweis von capillaraktiven Substanzen: I. 0,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd löst man in 100 ml konz. Schwefelsäure. II. 1,0 g Vanillin löst man in 100 ml konz. Schwefelsäure. 0,1—0,5 ml der flüssigen bzw. 0,1—0,5 g der festen Substanz werden nach dem Lösen in etwas Wasser mit den Reagenzien I und II unterschichtet und nach dem Umschütteln sofort, nach 10 und nach 60 min bei Tageslicht betrachtet. Die Ergebnisse sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Der Nachweis eines Netzmittels in ammoniakalischer Thioglykolatlösung (Kaltwellflüssigkeit, kosmetisches Präparat) wird durch unmittelbares Ausschütteln mit 75 ml Äther je 100 ml zu prüfender Menge, Verjagen des Äthers, Aufnahme des (geringen) Rückstandes mit wenig Wasser und Zugabe der Reagenzien I und II erbracht. H. Freytag.

Zur Stickstoffbestimmung in Pflanzenmaterial und Futtermitteln schlägt W. Irion[1] den makrochemischen Aufschluß in Verbindung mit einer Mikro- oder Halbmikrodestillation vor. Um eine schnelle und sichere Destillation zu erreichen, wurde eine Destillationsbatterie benutzt, die aus 10 Einzelapparaturen nach Parnas-Wagner[2] besteht, die im Abstand von 10 cm parallel zueinander angeordnet sind. Quer zu der gesamten Anlage befindet sich ein Dampfverteilerrohr von 30 cm Durchmesser, von dem jeweils ein angeschmolzener Stutzen durch Gummischlauch mit einem Verbindungsrohr zu jedem der Destillationskolben befestigt wird. Das Dampfverteilerrohr wird durch 2 Zuleitungen mit Wasserdampf gespeist. Über den Einfülltrichtern der Destillationskolben sind 2 quergelegte Verteilerrohre mit gleichfalls angeschmolzenem Stutzen angebracht. Durch eine Schlauchverbindung mit Quetschhahn läßt sich aus den Verteilerrohren jeweils konz. NaOH oder dest. Wasser abzapfen, wenn die Verteilerrohre durch hochstehende Vorratsflaschen gespeist werden. Das Verbindungsrohr zwischen Dampfverteilerrohr und Destillationskolben hat einen Abfluß mit Quetschhahn, der zu einem wiederum quergelegten Sammelrohr unter den Destillationskolben führt, damit der Inhalt des Destillationskolbens abgeführt werden kann. Ein Laborant kann an der Apparatur täglich über 120 Destillationen ausführen. Innerhalb der Apparatur ist der Dampfdruck gleichmäßig verteilt, wenn alle Zu- und Ableitungen bei den einzelnen Destillationskolben einen gleichen Durchmesser haben. Die Zeit von 5—7 min für eine Destillation genügt mit Sicherheit. Der Verbrauch an 30%iger NaOH beträgt jeweils 5—7 ml.

Die üblichen, bis zu 1 mm fein gemahlenen Proben (es wurde eine Brabender Mühle benutzt), weisen die für eine Mikroeinwaage nötige Homogenität nicht auf. Eine Einwaage von 1—2 g ist wesentlich besser. In diesem Zusammenhang wurde der Mahlvorgang in der Brabender Mühle auch im Hinblick auf die selektive Herausarbeitung der morphologisch verschiedenen Pflanzenteile näher untersucht.

[1] Z. f. Pflanzenernährung, Düng. u. Bodenk. **52**, 193 (1951).

[2] Diese Z. **114**, 261 (1938).

Besonders alle Kleearten enthalten in den Blättern bedeutend mehr Stickstoff, als in den Stengeln. Diese bleiben jedoch wegen ihrer stark inkrustierenden Substanz während der Mahlung leicht zurück, so daß der N-Gehalt kontinuierlich bis zum Ende des Mahlvorganges gesteigert wird. Die Rohproteinunterschiede zwischen Anfangs- und Endfraktion betragen bei Kleearten bis zu 16% absolut, da die Blätter Rohproteingehalte von 21—23%, die Stengel solche von 4—6% zeigen. Bei gewöhnlichem Heu sind die Differenzen nicht so groß. Es ist auf jeden Fall darauf zu achten, daß das gesamte Pflanzenmaterial durchgemahlen wird. Für den Aufschluß schlägt der Verfasser vor, die von J. Milbauer[1] angegebene Mischung von Selendioxyd mit $HgSO_4$ zu gebrauchen, da dieser Katalysator die Aufschlußzeit sehr herabsetzt.

Zur Frage, wie sich der Stickstoff in den sogenannten schwer aufschließbaren Komponenten des Eiweißes verhält, wurde die Annahme bestätigt, daß nicht nur heterocyclisch gebundener Stickstoff, sondern auch andere hochmolekulare Basen beim normalen Aufschluß zu niedrige Werte geben. Glykokoll und Cystin geben schon nach kurzem Aufschluß die theoretischen Werte, während für Histidinanhydrid erst nach 6stündigem Aufschluß nahezu der richtige Wert ermittelt wurde. Bei Tryptophan konnte der theoretische Wert nicht erreicht werden. Dem Umstande, daß auch andere Aminosäuren wie Prolin, Arginin und Lysin beim Aufschluß längere Zeit zu der völligen Umsetzung des Stickstoffs in Ammoniumsulfat brauchen oder einen Teil des Stickstoffs überhaupt nicht umsetzen, muß daher immer Rechnung getragen werden, es sei denn, die Substanzen enthielten so wenig dieser Komponenten, daß ein diesbezüglicher Fehler kaum ins Gewicht fällt, wie es bei Heu und Kartoffeln der Fall ist. W. Grütz.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung anorganischer Stoffe in biologischem Material. *Zur Schnellbestimmung des Wassers im Blutserum* wird dieses nach A. G. Elicur[2] mit Dioxan extrahiert und der Extrakt mit Calciumhydrid versetzt. Der Wassergehalt errechnet sich aus dem gebildeten H_2-Volumen. Die Apparatur besteht aus einem birnenförmigen Kölbchen mit einem unteren Durchmesser 40 mm, einer Halsweite von 20 mm und einer Höhe von 70 mm. Das Kölbchen ist mit einem Aufsatz, der 2 mit Hähnen versehene Abgänge hat, verschlossen. Man bringt in den Kolben 3 ml entwässertes Dioxan und 0,5—0,7 g Calciumhydrid, verschließt mit dem Aufsatz und erwärmt 5—10 min im Thermostat bei 90—95° zur Vertreibung der letzten Wasserspuren aus Dioxan. Nach Abkühlen wird eine offene 15 mm hohe Ampulle von 6 mm Durchmesser mit 0,05—0,07 g Blutserum eingeführt. Das durch Dioxan extrahierte Wasser des Serums wird durch Calciumhydrid zersetzt und die H_2-Menge in einer Gasbürette abgelesen. Zur Austreibung der letzten Wasserspuren wird der Kolben zum Schluß auf 90—95° erwärmt. Die Bestimmung dauert 10 bis 15 min. Die Methode kann auch zur Wasserbestimmung in anderen biologischen Substanzen angewandt werden, mit Ausnahme von leichtreduzierbaren und sauren Substanzen. A. Trofimow.

Von den zahlreichen Abarten der Natriumbestimmung im Serum mit Zinkuranylacetat halten N. Urban und A. Stechern[3] die gravimetrische Bestimmung für die einfachste und erhöhen ihre Genauigkeit durch Mitansetzen von Testlösungen mit

[1] Diese Z. **111**, 397 (1937/38).
[2] Biochimija **16**, 81 (1951) [Russisch].
[3] Biochem. Z. **321**, 388 (1951).

genau bekanntem Natriumgehalt, wodurch sich kleine Fehler, die infolge wechselnder Temperatur und Luftfeuchtigkeit, durch verschiedenen Trockenheitsgrad des Niederschlages sowie durch Staubteilchen entstehen, weitgehend ausgleichen lassen. Bei Anwendung von rund 300 μg Natrium je Analyse beträgt die Fehlerbreite dann höchstens noch rel. 2—3%. 1 ml Serum oder Liquor wird mit 5 ml 10%iger Trichloressigsäure enteiweißt. 0,5 ml des Filtrats versetzt man in einem Zentrifugenröhrchen mit 1 ml Zinkuranylacetatreagens üblicher Zusammensetzung, läßt 1—2 Std an einem kühlen Orte stehen, zentrifugiert den Niederschlag ab, wäscht ihn zweimal mit je 3 ml absol. Alkohol, der mit NaZn-Uranylacetat gesättigt ist, trocknet über Nacht im Trockenschrank bei 45° und wägt. 1 mg Niederschlag enthält 0,015 mg Natrium. Durch gleichzeitige Mitbestimmung zweier Testlösungen (NaCl), die in 0,5 ml genau 250 und 292 μg Natrium enthalten (entsprechend einem Serumnatriumgehalt von 300 und 350 mg Na/100 ml), korrigiert man die durch unkontrollierbare Einflüsse entstehenden Fehler in der Weise, daß man die Abweichung der Ergebnisse der Testproben von ihrem Sollwert auch als Korrektionsmaß für die übrigen Bestimmungen benutzt.

E. C. Butterworth[1] empfiehlt ein colorimetrisches Verfahren zur *Mikrobestimmung von Natrium im Serum oder Plasma* auf Grund der Fällung mit Uranylzinkacetat. 0,5 ml Serum werden enteiweißt mit 1,5 ml Trichloressigsäurelösung (7 g $CCl_3 \cdot COOH$ mit Wasser gelöst zu 100 ml). 0,2 ml des Filtrats (= 0,05 ml Serum) vermischt man in einem Zentrifugenglas mit 0,4 ml absolutem Alkohol und 0,6 ml Uranylzinkreagens. Letzteres enthält pro Liter 50 g Uranylacetat, $UO_2(CH_3 \cdot COO)_2 \cdot 2H_2O$, 150 g Zinkacetat, $Zn(CH_3 \cdot COO)_2 \cdot 2H_2O$, 15 ml Eisessig, 500 ml absoluten Alkohol, Rest Wasser und bis zur Sättigung Na-Zinkuranylacetat. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur zentrifugiert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 5 ml absolutem Alkohol, der mit Magnesiumacetat gesättigt ist, löst ihn in 5 ml Wasser und entwickelt durch Zusatz von 5 ml 1%iger wäßriger Natriumsalicylatlösung einen Orangefarbton, dessen Stärke man in einem Spekker-Absorptiometer unter Benutzung eines Ilford-Blaufilters 602 bei 0,5 cm Schichtdicke gegen eine Vergleichszelle mit 0,2%iger Uranylacetatlösung mißt. Vorteile: Fällung bei Raumtemperatur statt unter Kühlung; Mg-Acetatlösung als Waschflüssigkeit ergibt mit dem Zinkuranylacetatreagens keine Fällung und löst andererseits von dem Natriumzinkuranylacetatniederschlag nichts auf; Färbung mit Natriumsalicylat ist im Bereich von 115—575 mg Na/100 ml Serum genau proportional der Natriummenge und bleibt mindestens 18 Std konstant.

F. Neumann.

G. C. H. Stone und J. W. Goldzieher[2] bestimmen das *Natrium im Serum* und anderen biologischen Flüssigkeiten ebenfalls colorimetrisch auf Grund der Fällung als Natriumzinkuranylacetat. Als gefärbte Verbindung wird der rötlich-gelbe Komplex erzeugt, den Uranyl-Ion mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung gibt[3]. Das Fällungsreagens enthält 77 g Uranylacetat, 21 ml Eisessig und 231 g Zinkacetat im Liter und wird noch mit 200 ml Alkohol versetzt. Als Waschflüssigkeit dient eine gesättigte Lösung von Natriumzinkuranylacetat in einem Gemisch von 25 ml 95%igen Alkohol und 75 ml Eisessig. Zur Bestimmung wird 1,0 ml Serum tropfenweise zu 9,0 ml einer 10%igen Trichloressigsäure gegeben. 1,0 ml des proteinfreien Filtrates versetzt man mit 6,0 ml Uranylzinkacetatlösung, schüttelt gut und zentrifugiert 7 min lang. Die überstehende Flüssigkeit wird entfernt, der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit gewaschen. Man löst den Niederschlag

[1] J. Clin. Path. **4**, 99 (1951).
[2] J. of Biol. Chem. **181**, 511 (1949).
[3] Rosenheim, A., u. H. Daehr: Z. anorg. Chem. **181**, 177 (1929).

dann in wenigen Tropfen Wasser, versetzt mit 6 ml einer gesättigten Ammoniumcarbonatlösung, gibt 1 ml 30%igen Perhydrol zu und füllt mit Wasser auf 15 ml auf. Die Lösung wird nun sofort mit Filter 460 mμ photometriert. Als Vergleich dienen Standardlösungen. Die Genauigkeit beträgt 1%. Ein Einfluß der Temperatur besteht, wenigstens zwischen 20 und 30°, nicht. Die Farblösung ist in ihrer Stärke mindestens 2 Std konstant. E. Baertich.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Kaliumgehaltes im Serum bedient sich J. Colin[1] der Fällung mit Dipikrylamin. Das Reagens ist folgendermaßen zusammengesetzt: 3 g Dipikrylamin, 1 g wasserfreier Soda und destilliertes Wasser ad 100 ml. Die Fällung erfolgt bei möglichst tiefer Temperatur, die colorimetrische Messung bei 4250 Å, nachdem der Niederschlag in Aceton gelöst worden ist. Die erzielbare Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 30—70 μg Kalium etwa $\pm 3\mu$g. Um die Gerinnung des Blutes zu verhindern, darf man keine Oxalate verwenden, während Liquoid oder Heparin erlaubt sind. Hämolytisches Serum ist in jedem Falle unbrauchbar. Die Veraschung muß in Gegenwart von Salpeter-Schwefelsäure stattfinden. Das Dipikrylreagens wird in Eiswasser abgekühlt und nach 15 min filtriert, um eine geringe Krystallabscheidung zu entfernen. Von der kalten Lösung gibt man 0,4—0,5 ml zu der zu analysierenden Lösung, reibt mit einem Glasstab, bis die Krystallisation beginnt, und läßt 15—20 min in Eiswasser stehen. Dann zentrifugiert man, saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zweimal mit je 0,5 ml Wasser, welches mit Dipikrylaminkalium gesättigt ist. Dann löst man den Niederschlag in einer passenden Mange Aceton, bestimmt die Extinktion und entnimmt den Kaliumwert aus einer Eichkurve. K. Hinsberg.

Die colorimetrische Kupferbestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat, die häufig bei der Untersuchung von biologischem Material angewendet wird, haben K. Kimura und Y. Murakami[2] dadurch verbessert, daß sie durch Zusatz von Hydroxylamin eine bessere Haltbarkeit sowie eine schnelle und vollständige Überführung des goldgelben Cu-Diäthyldithiocarbamats aus der wäßrigen in die organische Schicht und damit die Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes ermöglichen, während bisher ohne Hydroxylamin auch durch mehrere Extraktionen und langes Schütteln dieses Ziel nur unvollkommen erreicht wurde. Eine Vortrennung des Kupfers von den meisten anderen Metallen erfolgt mit Dithizon nach E. B. Sandell[3]. Die veraschte Substanz wird mit 10—15 ml Salzsäure (1 : 1) trockengedampft, in 5 ml Wasser gelöst, mit 5 ml 10%iger Natriumcitratlösung und tropfenweise mit konz. Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt (0,2 ml Überschuß), von etwa Ausgefälltem unter Nachwaschen mit wenig Ammoniak und Citrat enthaltendem Wasser abfiltriert und in einem Scheidetrichter so oft mit je 5 ml einer 0,01%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff jedesmal ½ min kräftig durchgeschüttelt, bis die letzte Dithizonportion rein grün bleibt.

Beim Abtrennen der organischen Schicht achtet man darauf, daß nichts von der störendes Eisen enthaltenden wäßrigen Lösung mit in die Dithizonlösung gelangt. Die vereinigten Dithizonextrakte befreit man von einigen weiteren Fremdmetallen (z. B. Zn, Pb) durch zweimaliges Ausschütteln mit je 10—12 ml 0,01 n Salzsäure, wobei man im Falle rein roter Farbe noch frische grüne Dithizonlösung bis zu einem blauroten Mischfarbton zusetzt, um sicher alles Cu als Dithizonat gebunden zu halten. In einer Quarzschale verdampft man den Tetrachlorkohlenstoff, verbrennt vorsichtig das Dithizon und löst den Metalloxydrückstand in 1 ml

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **33**, 394 (1951).
[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 958 (1951).
[3] Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit **9**, 464 (1937).

Salzsäure (1 : 1). Die Lösung spült man mit 10 ml Wasser in einen Scheidetrichter, macht mit Ammoniak schwach alkalisch (0,2 ml Überschuß), fügt 2 ml 4%ige Hydroxylaminlösung und 10 ml 0,1%ige Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung hinzu, schüttelt zweimal mit je 7 ml Tetrachlorkohlenstoff die gelbe organische Kupferverbindung aus, verdünnt in einem Meßkolben mit Tetrachlorkohlenstoff auf 25 ml, füllt eine 50 mm-Küvette und mißt im PULFRICH-Photometer die Extinktion mit Filter S 43 (434 mμ). Auf diese Weise können noch 5 μg Cu mit einer Genauigkeit von ± rel. 5% bestimmt werden. F. NEUMANN.

Zur Bestimmung von Kupfer und Zink im Blutserum verwenden S. VENTURA and E. J. KING[1] die Extraktion mit 6 n Salzsäure. Diese Extraktionsart ist von HEILMEYER und PLÖTNER zuerst zur Bestimmung des Eisens angewendet worden. Sie ist besser als die Verwendung anderer Säuren und auch von Salzsäure höherer oder niederer Konzentration. Ebenso wie das Eisen an Siderophyllin gebunden ist, ist das Kupfer an das Caeruloplasmin, einen Bestandteil der α-Globuline, gebunden. Das Zink ist im Serum nur zur Transportform an Eiweiß gebunden. Zur Kupferbestimmung behandelt man 10 min lang mit 6 n Salzsäure, fällt dann das Eiweiß mit Trichloressigsäure, versetzt mit 1%iger Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat, extrahiert das gefärbte Produkt mit Amylalkohol-Äthergemisch 1 : 1 und colorimetriert. Zink wird zunächst ebenfalls mit 6 n Salzsäure extrahiert und schließlich mit Dithizon colorimetrisch bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Serumzinks mit Dithizon wird von H. WOLFF[2] erneut beschrieben. Ag, Cd, Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Pb und Zn bilden in gleicher Weise Dithizonate, aber die Spezifität kann erhöht werden, da zwischen p_H 6,5 und 7,5 nur noch Zn, Pb, Cd, Co und Ni reagieren. Die Cadmium- und Bleiverbindungen lassen sich durch Waschen mit Natriumsulfid zerstören. Kobalt und Nickel spielen bei der Blut- oder Serumanalyse keine Rolle, da ihr Gehalt nicht größer als 1% des Zinkgehaltes ist. Man kann 0,3—3 μg/ml Zn bestimmen, dies entspricht 30 bis 300 μg%. In diesem Bereich ist die Ablesung optimal und kann leicht durch Verdünnen oder Konzentrieren um eine Zehnerpotenz verschoben werden. Bei Verwendung einer Standardzinklösung beträgt der maximale Fehler ± 4%, der mittlere Fehler 1,2%. Für biologische Substrate rechnet der Autor mit maximalen Fehlern von ± 9%. *Ausführung:* Die 20 mg%ige Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff wird mit 200 ml Aqua tridest. und 1 ml 25%iger Ammoniaklösung geschüttelt, die ammoniakalische Lösung des reinen Dithizons abgetrennt und nach dem Ansäuern mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird verworfen und die Dithizonlösung in brauner Flasche unter verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt. Die 1%ige Natriumsulfidlösung muß vor Gebrauch auf das 50fache verdünnt werden. Von Serum versetzt man 1 ml mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure und erwärmt vorsichtig über einem Mikrobrenner, bis die Schaumentwicklung beendet ist. Man dampft bis fast zur Trockne, löst wieder in 10 Tropfen Salpetersäure, verascht weiter, schließlich unter Zusatz von 2—3 Tropfen Perhydrol. Den Rückstand löst man in Wasser, spült quantitativ in einen Mischzylinder, neutralisiert mit Ammoniak bis p_H 6,5—7 und füllt auf 25 ml auf. Nun wird mit 5 ml Dithizonlösung 1 min kräftig geschüttelt, die wäßrige Phase abgesaugt und die schmutzig-grün bis violett gefärbte Flüssigkeit mit Natriumsulfidlösung wiederholt geschüttelt, bis die Dithizonlösung rein-rot ist. Ein Leerwert wird in der gleichen Weise behandelt und von beiden Lösungen die Extinktion mit Filter S 53 bei 10 mm Schichtdicke gemessen. Es ist $(E_m - E_b) \cdot 322 = \mu g\%$ Zn. E_m ist der Meßwert, E_b der Blindwert. Reagenzien und Gefäße müssen peinlichst gesäubert werden.

[1] Biochemic. J. **48**, (Proc.) LXI (1951).

[2] Biochem. Z. **320**, 291 (1950).

Für die Mikrobestimmung von Quecksilber in biologischem Material empfiehlt R. Vesterberg[1] auf Grund der Erfahrungen des Schwedischen Gewerbehygienischen Instituts folgendes Verfahren: Von *Harn* verwendet man 500 ml, die 1 Std bei 40° C chloriert werden. Man treibt das Chlor ab und chloriert nochmal 15 min bei Zimmertemperatur. *Blut- und Organproben* (25 g) schließt man einige Tage mit $HCl + KClO_3$ auf. In beiden Fällen vertreibt man das Chlor, gibt 5 mg Cadmium-Ionen zu, stellt auf p_H 5—6 mit Ammoniak ein und fällt mit Schwefelwasserstoff. Die Sulfide werden durch ein Glasfilter filtriert, die Fällung mit konzentrierter Salzsäure und $KClO_3$ aufgelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man kann nach 2 Std zentrifugieren, mit Wasser auswaschen, dann im Zentrifugenglas mit Salzsäure und Kaliumchlorat lösen, Chlor austreiben und das Quecksilber und Kupfer mit Dithizonlösung extrahieren. Der erste Extrakt enthält das Quecksilber. Er wird mit 7 n Schwefelsäure geschüttelt; dadurch geht das Kupfer in die wäßrige Phase, das Quecksilber bleibt in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und wird mit Silbernitrat titriert[2]. K. Hinsberg.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Berylliumspuren in biologischem Material beschreiben F. W. Klemperer und A. P. Martin[3]. Zur Durchführung der Bestimmung fällt man nach Veraschung des Materials den Hauptteil des Calciums als Sulfat und scheidet dann das Beryllium mit Ammoniak zusammen mit Eisenphosphat ab, das man als Kollektor zugesetzt hat. Hierauf entfernt man Eisen und andere störende Metalle durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode und scheidet Berylliumphosphat aus der verbleibenden Lösung mit Ammoniak unter Verwendung von Aluminium als Kollektor ab. Schließlich erfolgt die Berylliumbestimmung fluorometrisch mit Hilfe von Morin. 0,05 μg Be können noch quantitativ erfaßt werden. Da man große Probenmengen verarbeiten kann, läßt sich 1 Teil Beryllium noch in 10^{10} Teilen Urin quantitativ bestimmen. Die Durchführung der Bestimmung erfordert die genaue Beachtung vieler Einzelheiten, auf die in der ausführlichen Arbeitsvorschrift im Original hingewiesen ist.

A. Kurtenacker.

Zur Mikrobestimmung des Magnesium in Körperflüssigkeiten wird von M. Orange und H. C. Rhein[4] auf die Titangelbmethode von R. J. Garner[5] und F. C. Heagy[6] zurückgegriffen, die in einigen Punkten vereinfacht wird. Durch Verminderung des Endvolumens und Vergrößerung der Küvettenschichtdicke wird eine 10fach gesteigerte Empfindlichkeit erreicht. Man enteiweißt z. B. 0,1 ml Serum oder Plasma mit 1,1 ml 10%iger Trichloressigsäure, zentrifugiert, entnimmt 1 ml und gibt dann dieselbe Menge Polyvinylalkohol (0,1%) zur Stabilisierung dazu. Es kann auch Gummighatti verwendet werden. Letzteres stört aber in Gegenwart von Natriumcitrat. Danach gibt man 1 ml Titangelblösung (7,5 mg%ig) zu und füllt mit 7,5%iger Natronlauge auf 5 ml auf. Es entwickelt sich sofort ein Magnesiumhydroxyd-Farblack, der bei 560 mμ bei Verwendung von Polyvinylalkohol oder bei 540 mμ bei Verwendung von Gummighatti gemessen wird. Die Farbe ist bei Raumtemperatur mindestens 3 Std beständig. Leerwerte und Standardproben werden in derselben Weise angesetzt. Blut hämolysiert man erst, desgleichen rote Blutkörperchen. Von Urin kann man 0,1 ml ohne Vorbereitung verwenden. Die Eichkurve

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 967 (1951).

[2] Genaue Ausführung der Quecksilberbestimmung vgl. R. Vesterberg und O. Sjöholm: Ark. Kemi Mineral. Geol. **22** A, Nr. 22, 1 (1946).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 828 (1950).

[4] J. of Biol. Chem. **189**, 379 (1951).

[5] Biochemic. J. **40**, 828 (1946).

[6] Canad. J. Res. Sec. E. **26**, 295 (1948).

ist völlig linear. Beim Vergleich mit der Makromethode ergibt sich fast völlige Übereinstimmung. Bei Zusatzversuchen ist der Fehler etwa $\pm 2\%$. Zugesetztes Calcium, Magnesium und Citrat stören nicht mit Ausnahme bei dem oben angeführten Fall. Eisen wird mit Kupferron ohne Verlust an Magnesium entfernt.

Die flammenspectrophotometrische Bestimmung des Calciums im menschlichen Plasma beschreiben R. E. Mosher, M. Jtano, A. J. Boyle, G. B. Myers und L. T. Iseri[1]. Das Heparinplasma wird mit Salpeter-Überchlorsäure verascht und das Calcium bei alkalischer Reaktion als Calciumphosphat niedergeschlagen. Bei der spektrophotometrischen Bestimmung ergibt sich, daß bei einer Spaltbreite von 0,2 mm durch Natrium die Intensität der Calciumlinie bei 554 mμ verstärkt wird. Zwischen 0,2 und 1,2 mg Natrium ist die Wirkung aber konstant und es wird daher den Proben immer eine konstante Menge Natrium zugesetzt. Andererseits wird durch Phosphor die Intensität der Calciumlinie vermindert, so daß auch der Phosphorgehalt konstant gehalten werden muß. In 3 verschiedenen Plasmaproben finden die Autoren die zugesetzte Calciummenge von 3,8—5,3 mAeq/l mit einem Fehler von 0,01—0,13 mAeq/l wieder.

Zur oxydimetrischen Bestimmung des Calciums genügen nach E. J. King, D. Bain und V. Pash[2] schon 0,5 ml Serum, die in einem konischen Zentrifugenglas nach Zusatz von Wasser mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung gefällt werden. Nachdem der Niederschlag wie üblich ausgewaschen ist, wird in n Schwefelsäure gelöst und heiß mit 0,015 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

H. Rodeck und E. Lindgen[3] empfehlen *zur Calciumbestimmung im Blutserum* eine Modifikation des Verfahrens von F. Rappaport[4]. Das Verfahren beruht auf der Oxydation des Calciumoxalats mit Cer(IV)-sulfatlösung und jodometrischer Rücktitration des Cer(IV)-Überschusses. Während aber Rappaport den aus dem Serum abgeschiedenen Calciumoxalatniederschlag unmittelbar titriert, befreien Rodeck und Lindgen den Niederschlag zunächst durch eine Mikroveraschung von organischen Beimengungen und wiederholen dann die Fällung als Oxalat. Die Veraschung wird durchgeführt, indem man den aus dem nativen Serum mit Ammoniumoxalat ausgefällten Niederschlag durch Absaugen der überstehenden Flüssigkeit isoliert und im Zentrifugenglas selbst mit 0,1 ml konz. Salpetersäure und 2 Tropfen Perhydrol über der schwach leuchtenden Bunsenflamme erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Asche mit 1 ml Wasser aufgekocht, mit 1 ml 2%iger Ammoniumchloridlösung und 2 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt. Der Niederschlag wird dreimal mit verdünnter Ammoniaklösung ausgewaschen und dann mit Cerisulfatlösung titriert. Bei der Arbeitsweise von Rappaport ergeben sich bedeutend zu hohe Calciumwerte, auch Enteiweißen des Serums vor der Calciumfällung liefert noch zu hohe Zahlen, wenn der Niederschlag nicht verascht wird. Bei Anwendung der Veraschung stimmen die Werte in dem enteiweißten und nicht enteiweißten Serum praktisch überein. K. Hinsberg.

Ultramikromengen von Calcium und Magnesium im Serum bestimmen A. E. Sobel und A. Hanok[5] durch direkte Titration bei p_H 10,0—10,5 mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III[6]) und Eriochromschwarz T als

[1] Amer. J. clin. Path. **21**, 75 (1951).

[2] Biochemic. J. **48**, (Proc.) LXII (1951).

[3] Hoppe-Seylers Z. **288**, 40 (1951).

[4] Klin. Wschr. **12**, 1774 (1933); vgl. diese Z. **102**, 456 (1935).

[5] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **77**, 737 (1951).

[6] Schwarzenbach, G., u. H. Ackermann: Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947); vgl. diese Z. **134**, 205, 214, 392, 449 (1951).

Indicator. Als alkalische Pufferlösung dient eine wäßrige Lösung von 10,2 ml Äthanolamin im Liter (etwa 0,17 molar). Die Maßlösung enthält im Liter 4,5 g Komplexon III, die Standard-Calciumlösung 2 und die Standard-Magnesiumlösung 1 Micromol Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} in 1 ml. Alle wäßrigen Lösungen werden mit doppelt destilliertem Wasser angesetzt. Den Indicator stellt man her durch Auflösen von 2 g Eriochromschwarz T in 500 ml Methanol und Hinzufügen von 20 ml konz. Ammoniakwasser. Unmittelbar vor Gebrauch bereitet man eine Mischung aus 5 ml Äthanolamin-Pufferlösung und 2 Tropfen Indicatorlösung (Farbe blau). *Titration.* Zu 0,5 ml Puffer-Indicatormischung gibt man 20 oder 50 μl Serum, worauf die Farbe in weinrot übergeht, und titriert mit der Komplexonlösung bis zum Farbumschlag nach blaugrün, wobei man zur besseren Erkennung des Endpunktes als Vergleichslösung eine ebenso angesetzte, aber mit überschüssiger Komplexonlösung versetzte Probe benutzt. Den Titer der Komplexonlösung ermittelt man auf dieselbe Weise mit der Standard-Calcium- bzw. Magnesiumlösung. Da man bei dieser Serumuntersuchung nur die Summe von Ca und Mg erhält, zieht man davon den mittleren Mg-Gehalt des Serums von 2 mg/100 ml ab, um rasch den Ca-Gehalt zu erhalten. (Für genaue Ca-Bestimmungen muß man das Mg nach anderen Methoden gesondert bestimmen[1]). Eine Titration dauert nur 1 min. — Da Eisen durch Komplexon III miterfaßt wird, erhält man bei hämolysiertem Serum zu hohe Werte. F. Neumann.

Eine *schnelle acidimetrische Bestimmung von Alaun in biologischen Alaunfällungen* wird von M. B. Jacobs[2] vorgeschlagen. Sie beruht auf der Lösung von Toxoid- oder anderen Präzipitaten in einer Citrat-Salzsäurelösung, Pufferung der Mischung mit einem Tartrat-Puffer, Neutralisation mit Bariumhydroxyd, Umsetzung des entstandenen Aluminiumhydroxyds mit Kaliumfluorid, so daß für jedes Mol Al 3 Mol KOH freiwerden: $Al(OH)_3 + 6\,KF \rightarrow AlF_3 + 3\,KOH$, und acidimetrischer Bestimmung des freigemachten Alkalis. Die Methode stellt eine Abänderung derjenigen von F. Vieböck und C. Brechér[3] dar. Von dem gut homogenisierten Untersuchungsmaterial wird ein aliquoter Teil in eine Glasstöpselflasche abgemessen und mit dem gleichen Volumen 1%iger Citrat-Salzsäurelösung (1 g analysenreines Natriumcitrat in etwa 500 ml Wasser lösen, 8 ml konz. Salzsäure zugeben, mischen und auf 1 l auffüllen) versetzt. Die Mischung wird nach Umschütteln bis zur Klärung stehen gelassen, durchschnittlich 15 min. Sowie die Lösung klar ist, ist sie zur Analyse fertig. 20 ml dieser Lösung werden in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben abgemessen, 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugegeben, vorsichtig gemischt und mit gesättigter Bariumhydroxydlösung bis zum genauen Endpunkt neutralisiert. Darauf fügt man 20 ml 30%iger Kaliumfluoridlösung zu, mischt, läßt die Untersuchungslösung 5 min stehen und titriert mit der standardisierten 0,03 n Salzsäure bis zur 30 sec anhaltenden Entfärbung. Die zur Titration verwendete 0,3 n und 0,03 n Salzsäure müssen vorher in einem Parallelversuch standardisiert werden, entweder gegen eine wie folgt hergestellte Aluminiumlösung: 26,95 g reiner Aluminiumdraht werden in 200 ml einer 1 n carbonatfreien Natronlauge gelöst, mit Salzsäure (1 : 1) gerade angesäuert und zur Entfernung von Kohlendioxyd aufgekocht, dann auf 1 l verdünnt —, oder gegen eine Standard-Alaunlösung: Genau 4,74 g analysenreiner Alaun ($KAl\,SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$) werden in Wasser gelöst und auf

[1] Zum Beispiel nach der Methode von M. Orange u. H. C. Rhein: J. of Biol. Chem. **189**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 313 (1952); zur genauen Mg-Bestimmung ermittelt man Ca nach A. E. Sobel u. B. A. Sobel: J. of Biol. Chem. **129**, 721 (1939).

[2] J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **39**, 523 (1950).

[3] Arch. Pharm. **270**, 114 (1932); vgl. diese Z. **94**, 47 (1933).

1 l aufgefüllt. — Die erforderliche 30%ige Kaliumfluoridlösung wird in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt.

Diese acidimetrische Methode ist schneller und genauer als die gravimetrische Bestimmung, bei welcher zudem vorhandenes Eisen mitbestimmt wird.

W. Hennig.

Zur Fällung der sehr geringen Mengen Scandium, die sich in Pflanzen und in tierischen Organen wie Leber, Niere und Blut befinden, schlägt G. Beck[1] Phytin, den Pyrophosphorsäureester von Inosit, vor, der auch in Mineralsäuren sehr schwer lösliches Scandiumphytat bildet[2]. In 100 g getrockneten Brombeerblättern wurden auf diese Weise 400 μg Scandiumoxyd festgestellt; auch in Kohlen und Bohnen, weniger in Äpfeln, Mehl und Kartoffeln, ist Scandium zu finden. Der Pyrophosphorsäureester des Aneurins (Vitamin B_1), die *Cocarboxylase*, gibt mit Scandium ebenfalls in Mineralsäuren sehr schwer lösliche Verbindungen; man kann deshalb die Cocarboxylase mit Scandium leicht abscheiden. *Adenosintriphosphorsäure* gibt nur mit Scandium und Zirkonium in Essigsäure unlösliche Verbindungen. Die Glycero- und Glucosephosphate des Scandiums dagegen sind in Wasser leicht löslich.

A. Eichler.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Blutspuren beschreiben J. im Obersteg und M. Kanter[3] eine Modifikation der von Wolff[4] mitgeteilten Methode. Eine wäßrige Lösung von Blut kann mit dem gleichen Volumen einer Mischung aus 1 Vol 5 n Essigsäure und 3 Vol 3n Natriumacetatlösung bei 55° gefällt werden. Es fallen Oxyhämoglobin, Körpereiweiß und Fibrinogen aus, während Kohlenoxyd-Hämoglobin mit dunkelroter Farbe in Lösung bleibt. Kohlenoxydfreies Blut gibt nur ein leicht gelb gefärbtes Filtrat. Vergleicht man das rotgefärbte Filtrat mit einer m-Kobaltnitratlösung, so entspricht bei Farbengleichheit dies einer 50%igen Kohlenoxydsättigung. Durch Verdünnen können auch kleinere Konzentrationen gemessen werden. Die Verfasser empfehlen eine gesättigte Lösung von Azorcarmin in Alkohol, die zum Verbrauch 1 : 3 verdünnt wird und dann 100% Kohlenoxydsättigung bei 100% Hämoglobin entspricht. Um sehr kleine Mengen messen zu können, verdünnen die Verfasser diese Lösung nicht durch Wasser, sondern mit sehr verdünnter Kaliumbichromatlösung. Man kann dann noch 1% Kohlenoxyd bestimmen. Für genauere Messungen empfiehlt es sich, einen Teil der Blutprobe völlig mit Kohlenoxyd zu sättigen und als Vergleichslösung zu nehmen. Die optimalen Bedingungen liegen bei 3—25% CO. Bei geringem Gehalt ist der Zusatz von Natriumhydrosulfit empfehlenswert. Geronneres Blut wird so lange mit Wasser geschüttelt, bis die weißen Fibrinfäden an der Oberfläche schwimmen. Kohlenoxydhaltige Proben verlieren durch Schütteln in unvollständig gefüllten Flaschen nur wenig Kohlenoxyd. Die Methode ist als Mikromethode brauchbar, da noch 0,08 ml genügen. Eingetrocknete Bluttropfen nehmen fast kein Kohlenoxyd aus der Luft auf und behalten ihren Kohlenoxydgehalt etwa 14 Tage unverändert. Während flüssiges Blut bei ½stündigem Durchströmen mit kohlenoxydhaltiger Luft zu 76—80° gesättigt wird, enthalten Bluttropfen nur 9—11% CO. Im gerinnenden frischen Blut ist die Kohlenoxydaufnahme wesentlich geringer als im nicht gerinnenden Blut. Beim Eintrocknen von Blut findet ein wesentlicher Verlust an Kohlenoxyd statt, aber in eingetrocknetem CO-Blut ist das Gas noch nach Jahren, allerdings in erheblich verminderter Menge nachzuweisen. Der inner-

[1] Mikrochemie u. Mikrochimica Acta **36/37**, 790 (1951); Analytica Chimica Acta **4**, 21 (1950).

[2] Mikrochemie u. Mikrochimica Acta **34**, 62 (1948); vgl. diese Z. **131**, 51 (1950).

[3] Dtsch. Z. gerichtl. Med. **40**, 283 (1951).

[4] Sv. Läkartidn. **9** (1941).

halb der ersten zwei Wochen eintretende Verlust wird auf Zersetzung des Hb zurückgeführt. Auf die Bedeutung der erhobenen Befunde in der forensischen Medizin wird hingewiesen.

Zur mikrophotometrischen Bestimmung von Kohlenoxyd-Hämoglobin (CO-Hb) im Blut benutzt H. B. Salt[1] das bekannte Prinzip der Messung der Extinktion bei 6000 Å vor und nach der Reduktion. Durch Reduktion wird die Extinktion von CO-Hb nicht verändert, während die Extinktion für das ursprünglich vorhandene Hb-O_2 stark zunimmt. Die Extinktionzunahme beträgt das 2,41fache und demnach läßt sich der Hb-O_2 Gehalt theoretisch nach der Formel

$$E_{HbO_2} = (E_R - E_B)/(2{,}41 - 1{,}0)$$

berechnen. Der CO-Hb Gehalt errechnet sich nach der Gleichung:

$$E_{COHb} = (E_R - E_B)/(E_{Hb} - E_{HbO_2}).$$

Man muß also eine Probe vollständig mit Sauerstoff sättigen, um die Messung durchführen zu können. Eine normale Blutprobe von 0,1 ml wird mit 12 ml 0,007 n Ammoniak hämolysiert. Man entnimmt 2 Anteile von je 6 ml und bestimmt in einem Teil sofort die Extinktion (E_B). Dann setzt man einige Körnchen Natrium-Dithionit zu, mischt und bestimmt die Extinktion wieder (E_R). Nach Zusatz einer weiteren kleinen Menge von Dithionit prüft man, ob die Reduktion vollständig war. Man muß aber das Auftreten von Trübungen vermeiden.

Durch den 2. Anteil der Probe läßt man 30 min Sauerstoff durchperlen, wodurch auch etwa vorhandenes CO-Hb in Hb-O_2 verwandelt wird. Man bestimmt die Extinktion (E_{HbO_2}), reduziert dann wieder mit Dithionit, bestimmt von neuem die Extinktion (E_{Hb}). Durch Einsetzen der gefundenen Werte in die 2. Gleichung kann CO-Hb berechnet werden. Es lassen sich noch 4% CO-Hb mit einem Fehler von $\pm 2{,}5\%$ bestimmen.

Zur Mikrobestimmung von Blei in biologischem Material geben R. Vesterberg und O. Sjöholm[2] zwei photometrische Methoden an. Die erste beruht auf der Farbreaktion mit Dithizon, wobei dessen Eigenfarbe durch Extraktion ausgeschaltet wird. Empfindlicher ist der Umsatz mit Di-β-Naphthylthiocarbazon (Naphthyldithizon), wobei die Mischfarbe des Reagenses und der Bleiverbindung bestimmt wird. Das Untersuchungsmaterial wird mit Salpetersäure, Perhydrol und Kaliumchlorat verascht. Eine Probe, die 0,1—0,02 mg Blei enthält (etwa 200 ml Harn oder 100 ml Blut), wird in einem Schütteltrichter mit Ammoniak gegen Phenolrot neutralisiert, dann setzt man 20 ml einer Mischung von Citrat- und Kaliumcyanidlösung zu, die 20 g Citronensäure ($1H_2O$), mit Ammoniak neutralisiert, 20 g Kaliumcyanid und 20 ml konzentriertes Ammoniak im Liter enthält. Hierauf schüttelt man mit 5 ml Dithizonlösung oder Naphthyldithizonlösung in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff. Die Extraktionen werden wiederholt, bis das Reagens grün bleibt. Die vereinigten Extrakte schüttelt man mit 50 ml Acetatpuffer (p_H 4,5—5,0), worauf das Blei in die wäßrige Phase übergeht. Die Dithizon- oder Naphthyldithizonlösung wird abgelassen und nach Neutralisation mit konzentriertem Ammoniak und nach Zusatz von 20 ml Citratcyanidmischung wird das Blei von neuem vollständig extrahiert. Im Falle der Verwendung von Dithizon füllt man auf 25 ml auf und mißt bei 510 mμ. Bei Verwendung von Naphthyldithizon wird ebenfalls auf ein passendes Volumen aufgefüllt und die erste Extinktion (E_m) bei 650 mμ gemessen. Ein anderer Teil des Extraktes wird mit Schwefelsäure geschüttelt und die Extinktion bei

[1] Analyst (Lond.) **76**, 344 (1951).

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 81 (1951); eine kurze Beschreibung des Verfahrens findet sich auch bei R. Vesterberg, Mikrochemie (Wien) **36/37**, 967 (1951).

derselben Wellenlänge bestimmt (E_r). Die Differenz zwischen beiden Werten gibt den Reversionswert[1], der dem Bleigehalt proportional ist. Nach dem Dithizonverfahren können 5—100 μg Pb, nach dem Naphthyldithizonverfahren 1—20 μg Pb bestimmt werden.

Für die Bestimmung von anorganischen Phosphaten und von Phosphatestern in Gewebeextrakten wird von B. L. Griswold, F. L. Humoller and A. R. McIntyre[2] das spektrophotometrische Verfahren von C. N. Fiske und Y. Subbarow[3] in einigen Punkten abgeändert. Die Entwicklung der Molybdänblaufarbe erfolgt jetzt in genau n schwefelsaurer Lösung und nicht bei Zimmertemperatur, sondern in der Hitze. Dadurch wird eine größere Empfindlichkeit und Spezifität der Methode erreicht. Das anorganische Phosphat wird aus dem Trichloressigsäurefiltrat als Ammoniummangnesiumphosphat gefällt, ausgewaschen und nach dem Lösen in Schwefelsäure und Zusatz von Ammoniummolybdat sowie Aminonaphtholsulfosäure 10 min im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Farbintensität des entstandenen Molybdänblaus wird bei 820 mμ gemessen. Zur Bestimmung der *Kreatinphosphorsäure* wird 1 ml des Trichloressigsäurefiltrates mit 0,2 ml schwefelsaurer Molybdatlösung 1 Std bei Raumtemperatur zwecks Hydrolyse stehen gelassen, dann gegen Phenolphthalein neutralisiert und wieder die Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat durchgeführt. Die Differenz gegenüber der ersten Bestimmung entspricht der Kreatinphosphorsäure. Zur Bestimmung der *Adenosintriphosphorsäure* wird ein aliquoter Teil des Trichloressigsäurefiltrates mit 19 Vol Wasser verdünnt und von dieser Verdünnung werden aliquote Teile mit Molybdatreagens und Aminonaphtholsulfosäure 10 min im kochenden Wasserbad zur Hydrolyse und Farbentwicklung erhitzt. Der Zuwachs entspricht $^2/_3$ der Phosphorsäure, die in Adenosintriphosphorsäure gebunden war.

Zur Bestimmung von anorganischen Phosphaten in Gegenwart von labilen organischen Phosphorverbindungen geben A. H. Ennor u. L. A. Stocken[4] eine Modifikation der von J. Berenblum und E. Chain[5] ausgearbeiteten Vorschrift. Diese Autoren hatten gefunden, daß sich Phosphormolybdänsäure mit Isobutylalkohol leicht extrahieren läßt. Sie wird dadurch von der überschüssigen Molybdänsäure und von störenden Stoffen abgetrennt. Die Extraktion kann bereits wenige Sekunden nach Reagenszusatz erfolgen, so daß etwa vorhandene Kreatinphosphorsäure nicht merklich gespalten wird. Bei einer Reaktionszeit von 10 sec beträgt der hierdurch bedingte Fehler 1,4%, nach 30 sec aber schon 12%. Bei einer Temperatur von 20° genügt es, 10 sec mit Isobutylalkohol zu schütteln, um quantitative Ausbeuten zu erhalten. Man versetzt die zu untersuchende Lösung in einen Schütteltrichter mit 2 ml 5%iger Kochsalzlösung 0,5 ml 10 n Schwefelsäure und Wasser ad 7,5 ml, eventuell noch mit Phosphatstammlösung mit 5—25 μg P. Dann kommen hinzu 2,5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung und nach Ablauf von 10 sec wird mit 20 ml Isobutanol 10 sec geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird abgelassen, der Extrakt einmal mit 10 ml n Schwefelsäure extrahiert und dann 30 sec mit Zinnchlorürlösung reduziert. Die Farbintensität wird gemessen. Die Glassachen müssen nach jedem Gebrauch mit Salpetersäure gereinigt werden, um eine Verschleppung der Reagenzien zu vermeiden. K. Hinsberg.

[1] Vgl. H. Irving, E. J. Risdon und G. Andrew, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 537; vgl. diese Z. **131**, 356 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 192 (1951).

[3] J. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, **110** (1931).

[4] Austral. J. Exper. Biol. a. Med. Sci. **28**, 647 (1951).

[5] Biochemic. J. **32**, 286 (1938); vgl. auch diese Z. **132**, 450 (1951).

Über eine Methode zur Bestimmung des Arsens in organischen Flüssigkeiten berichten L. Ricciardi und S. Romano[1]. Man gibt 10 ml Blut in einen Langhalskolben, um einem zu raschen Entweichen der beim Aufschluß mit HNO_3-H_2SO_4-Gemisch entstehenden nitrosen Gase vorzubeugen. Zur Zerstörung zurückbleibender kleiner Teilchen fügt man 0,25 g festes $K_2S_2O_8$ hinzu. Zur Aufschließung versetzt man in der Wärme tropfenweise mit 20 ml des HNO_3—H_2SO_4-Gemisches. Der Aufschluß dauert 3 Std. Zeigen einige Tropfen der Aufschlußlösung auf einer direkt erhitzten Porzellanschale beim Verdampfen Schwärzung infolge Anwesenheit unaufgeschlossener organischer Substanz, so ist der Aufschluß zu wiederholen. Die Nitrosylschwefelsäure in der Aufschlußlösung zerstört man nach vorsichtigem Verdünnen mit 4 Teilen Wasser durch Zugabe von 0,5 g Harnstoff. Läßt sich salpetrige Säure durch Tüpfelreaktion mit Diphenylamin nicht mehr nachweisen, so engt man die Flüssigkeit ein, erhitzt für 20 min zum Sieden, fügt in kleinen Anteilen 2 g K-persulfat unter Abkühlen zu, bringt erneut für 3 min zum Sieden und verdünnt nach Abkühlung auf 200 ml mit destilliertem Wasser. Man setzt 1,5 g KJ (im Überschuß) zu und titriert nach genau einer halben Stunde das freigesetzte Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. 1 ml 0,01 n Thiosulfatlösung entspricht 0,0003745 g As. — Zur *Arsenbestimmung im Harn* verwendet man eine abgemessene Tagesmenge, filtriert sie durch Baumwolle, und engt 100 ml davon in der Porzellanschale auf 5 ml ein, die, wie für Blut beschrieben, weiter behandelt werden. Blindversuche sind auszuführen. H. Freytag.

Die Bestimmung von Thiosulfat in Blut und Urin kann nach C. Brun[2] durch direkte Titration mit Jod in saurer Lösung unter Verwendung von Stärke als Indicator erfolgen. Es ist erforderlich, mit 0,001 n Jodlösung zu arbeiten, aber auch diese verdünnte Lösung ist haltbar, wenn sie einen Überschuß an Jodid enthält, nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und nicht mit organischem Material in Verbindung gebracht wird. Man versetzt zweckmäßig je 100 ml Jodlösung mit 1 g KJ. Zur Bestimmung im Harn wird dieser im Verhältnis 1 : 50 verdünnt, und davon werden 3 ml zur Titration verwandt. In Fällen schwerer Proteinurie ist Enteiweißung nach Folin-Wu angezeigt. Bei Bestimmungen im Plasma ist in jedem Falle eine Enteiweißung vorzunehmen. Zur Titration werden aliquote Teile Serum bzw. Harn mit 1 ml 2 n Salzsäure und 0,3 ml Stärkelösung versetzt. Die Gefäße sollen ein Größenverhältnis von 30 auf 100 mm haben. Die Probenwerden dann mit 0,001 n Jodlösung unter dauerndem Rühren bis zum Beginn der Blaufärbung titriert. Die Jodlösung wird gegen eine n/400 $Na_2S_2O_3$-Lösung, die mit Quecksilber(II)oxyd stabilisiert ist, eingestellt. Wie aus den beigegebenen Analysenresultaten ersichtlich ist, ist das Vorhandensein von p-Aminohippursäure von keinerlei Einfluß auf die Bestimmung. E. Baertich.

Für die Bestimmung von Sulfaten in biologischen Flüssigkeiten verwenden L. A. Nalefski und F. Takano[3] eine photonephelometrische Methode, nämlich eine Modifikation des von W. Denis[4] beschriebenen Verfahrens. Man mischt z. B. 1 ml Serum mit 3 ml Wasser und 3 ml 0,5%igem Uranylacetat. Nach 30 min entnimmt man 4 ml Filtrat, setzt 16 ml Wasser und 4 ml Salzreagens (240 g NaCl, 20 ml konzentrierte Salzsäure ad 1000 ml Wasser) zu, mischt gut und versetzt dann mit 0,3 g feinst gepulvertem Bariumchlorid. Ein Leerwert, bestehend aus 20 ml Wasser, und ein Standardwert, bestehend aus 3 ml 1 mg%iger Natriumsulfatlösung, werden ebenso behandelt. Man löst das Bariumchlorid sofort durch

[1] Giorn. ital. Dermat. **90**, 263 (1949).
[2] J. Labor. a. Clin. Med. **35**, 152 (1950).
[3] J. Labor. a. Clin. Med. **36**, 468 (1950).
[4] J. of Biol. Chem. **49**, 311 (1921).

Schütteln auf, läßt dann weiter 45 min ruhig stehen und wirbelt vor der Nephelometrie auf. Bis zu 10 mg% SO_4 besteht Proportionalität der Trübung zur Konzentration. Im Serum werden 0,5—1,2 mg% in Übereinstimmung mit anderen Autoren gefunden. Bei Zusatzversuchen schwankt die Ausbeute zwischen 99 und 102%.

K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Chrom in menschlichem Blut, Gewebe und Urin arbeiteten P. F. Urone und H. K. Anders[1] ein Verfahren aus, das auf Messung der mit Diphenylcarbazid entstehenden Farbe beruht. Bis herab zu 0,005 μg/ml Chrom können erfaßt werden. Zur Zerstörung des organischen Materials hat sich eine kombinierte nasse und trockene Veraschung als besonders günstig erwiesen. Die Oxydation des Chroms erfolgt entweder mit Brom in alkalischer Lösung oder (bei der Urinuntersuchung) mit Wismutat in saurer Lösung. Das überschüssige Brom kann leicht durch Zusatz von Phenol entfernt werden. Die Standardlösung enthält 0,2829 g Kaliumdichromat im Liter, woraus entsprechende Verdünnungen mit 0,1 bis 10 μg pro ml hergestellt werden. — *Von Blut oder Geweben* nimmt man 10—20 g, übergießt sie in einem 100 oder 150 ml-Becherglas mit 2—3 ml konzentrierter H_2SO_4 und 10 ml konzentrierter HNO_3. Man erhitzt vorsichtig, bis alles in Lösung gegangen ist, steigert dann die Temperatur bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, läßt etwas abkühlen, setzt nochmal 5 ml Salpetersäure zu und erhitzt wieder, bis die Schwefelsäure raucht. Dies muß eventuell ein drittes Mal wiederholt werden, wenn sehr viel organische Substanz vorhanden ist. Dann bringt man zur Trockne und erhitzt in einem Muffelofen auf 550°. Wenn die Bechergläser langsam abgekühlt werden, halten sie die Temperatur gut aus. Der rötlichweiße Ascherückstand wird unter Erwärmen mit 1 ml konzentrierter Salzsäure und 2 ml Salpetersäure gelöst. Dann verdampft man wieder vollkommen und setzt schließlich 2 ml Hypobromitlösung zu, die man sich aus 6 ml gesättigtem Bromwasser und 94 ml n Natronlauge hergestellt hat. Man hält eine halbe Stunde unter gelegentlichem Rühren im schwachen Sieden, verdampft dann auf ungefähr 4 ml, zentrifugiert und überführt die überstehende Flüssigkeit quantitativ in einen 10 ml-Meßkolben. Darauf säuert man mit 0,5 ml 25%iger Schwefelsäure an (es muß ein Überschuß von Brom erkennbar sein), setzt 0,5 ml einer 1,2%igen Lösung von Phenol in doppelt destilliertem Wasser zu, dann 0,5 ml einer 0,25%igen Diphenylcarbazidlösung in 50%igem Aceton und mißt die Farbe bei 540 mμ. *Von Harn* nimmt man 50—100 ml, die mit 5% konzentrierter Salpetersäure versetzt werden. Man läßt mindestens 2 Std stehen, erhitzt dann langsam bis zur Trockne, gibt nochmal 2—3 ml Salpetersäure zu, dampft wieder ein und erhitzt zum Schluß 20 min auf 500°. Dann löst man in 2 ml HNO_3 und 2 Tropfen konzentrierter Phosphorsäure, erhitzt kurz, dampft vollkommen ein, erhitzt nochmal 10 min im Muffelofen, kühlt dann ab, setzt 5 ml Wasser, 1 ml 25%ige Schwefelsäure zu und dann ungefähr 50 mg Natriumwismutat. Man erhitzt 20 min im Wasserbad, zentrifugiert, überführt die übrstehende Lösung in einen 10 ml Meßkolben, setzt 0,5 ml Diphenylcarbazidlösung zu und mißt wie oben. Bei Zusatzversuchen ergab sich im Leerwert bei Blut und Harn eine Extinktion von 0,01, die Ausbeute war 91—104%. Von 0,1—10,0 μg ist das Beersche Gesetz erfüllt. Größer als 10% ist der Fehler nie. Bei reinen Chromatlösungen bleibt die Farbe 50 min fast unverändert. Bei Blut nimmt sie etwas, bei Harn sehr stark ab, so daß letzterer innerhalb 5min colorimetriert werden muß. Falls Vanadium in störenden Mengen vorhanden ist, kann es nach 8-Oxychinolin-Zusatz durch Extraktion mit Chloroform entfernt werden. K. Hinsberg.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1317 (1950).

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M., und dem Analytischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.

Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors.

I. Mitteilung:

Die alkalimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure.

J. Fischer und G. Kraft.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. Januar 1952.)

Unter der Vielzahl der Phosphorsäurebestimmungsverfahren[1] hat sich bei unseren Untersuchungen die direkte alkalimetrische Titration so sehr bewährt, daß die Wiedergabe unserer Arbeitsweise und unserer Erfahrungen von allgemeinerem Interesse sein wird. Die Vorzüge der Methode liegen in ihrem geringen Zeitbedarf und — bei korrekter Ausführung — in ihrer großen Genauigkeit. Durch das eingehende Studium aller Fehlermöglichkeiten gelang es, eine Ausführungsform zu finden, die mit den genannten Vorzügen den eines breiten Anwendungsbereiches verbindet. Als erstes soll über die bei uns bewährte Arbeitstechnik berichtet werden.

A. Arbeitstechnik bei elektrischer Indication.

1. Apparatur / Elektroden / Reagenzien.

Die Bestimmungen wurden in der Regel mit Hilfe einer Antimonelektrode als Indicatorelektrode ausgeführt. In denjenigen Fällen, in denen eine genauere Kenntnis der p_H-Werte erforderlich war, wurde die Chinhydronelektrode oder, soweit es sich um Messungen im alkalischen Gebiet handelte, die nicht ganz so bequem zu handhabende Glaselektrode verwendet. Eine Steigerung der Analysengenauigkeit wurde dadurch nicht erstrebt und ist so auch nicht zu erreichen.

Die Titrationsanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Vergleichselektrode — eine gesättigte Kalomelelektrode — (+ gegenüber Antimon- und Glaselektrode, — gegenüber Chinhydronelektrode) ist durch einen capillaren Verbindungsheber mit der Analysenlösung verbunden. Der Hahn des aufgesetzten kleinen Tropftrichters (100 ml) gestattet, ein langsames Fließen der Heberflüssigkeit (gesättigte KCl-Lösung) einzustellen, das eine Diffusion der Analysenlösung in das Heberrohr hinein verhindert. Die Titrationen werden in normalen 400 ml-Bechergläsern — breite Form — ausgeführt. Diese ermöglichen, besonders bei Reihenbestimmungen, ein schnelleres und einfacheres Arbeiten, so daß wir ihnen nicht nur aus preislichen Gründen vor speziellen Titrationsgefäßen, wie z. B. der Triodometerbirne nach Ehrhardt[2], den Vorzug geben.

Ein Rühren der Analysenflüssigkeit während der Titration ist für ein schnelles Arbeiten unentbehrlich. Bewährt hat sich ein elektrisch betriebener Propeller-

rührer (300 U/min), der während der Potentialmessungen nicht abgestellt zu werden braucht (siehe unten). In vielen Fällen bietet eine Gasrührung — bei der mit KOH-Lösung (30%ig in Fritten-Waschflasche) von CO_2 befreite Luft mit Hilfe eines Gaseinleitungsrohres mit Fritte (G 1) in die Analysenlösung eingeleitet wird — gewisse Vorteile, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Für die Potentialmessung ist ein Gerät erforderlich, das noch 2 mV abzulesen, d. h. 0,5 mV zu schätzen, gestattet und eine entsprechend gute Nullpunktkonstanz besitzt. Handelsübliche p_H-Meßgeräte erfüllen diese Forderung (1 Skt = 0,03 p_H) im allgemeinen nicht, ein direkt anzeigendes Batteriegerät, der Wulffsche Ultraionograph (Hersteller Lautenschläger-München), der mit einer Spezial-Elektrometerröhre (T 113) arbeitet, hat sich aber bestens bewährt. Netzanschlußgeräte, die die laufende Batteriepflege ersparen, aber auch erheblich teurer sind, sind in der erforderlichen Qualität erst in letzter Zeit auf den Markt gekommen, so daß wir sie noch nicht erproben konnten. Als Ursache für gelegentlich bei dem Ultraionographen auftretende Störungen konnte der Feuchtigkeits- und Säuregehalt der Laboratoriumsluft erkannt werden, die die Hartgummiplatte des Geräts leitend machten und Kriechströme ermöglichten. Durch gründliches Abwaschen aller Isolierteile mit 96%igem Alkohol konnte diese Störung stets wieder beseitigt werden. Durch sorgfältige Isolierung des Rührmotors und seines Zuleitungskabels ist es auch möglich, eine Beeinflussung des Potentialmeßkreises durch den Netzstrom völlig zu verhindern.

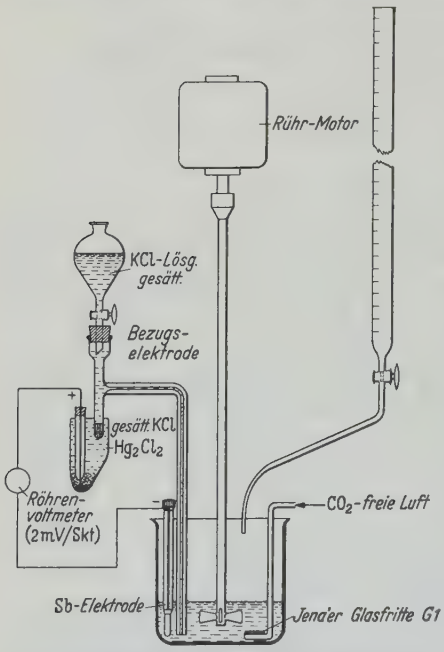


Abb. 1. Titrationsanordnung mit Antimonelektrode und CO_2-Austreibung.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Antimonelektrode ist für eine einwandfreie p_H-Anzeige von entscheidender Bedeutung. Zweckmäßigerweise wird die Elektrode nach jeder Titration mit Wasser abgespült und mit Filterpapier getrocknet. Unmittelbar vor der Wiederverwendung wird das Antimon mit Polierpapier (sehr feinem Schmirgelpapier) metallisch blank gerieben. Nach dem Eintauchen in die Titrationslösung bildet sich dann in kurzer Zeit (ca. 30 sec) auf dem Metall eine dünne, matte Oxydhaut und die Elektrode spricht korrekt an. Unterbleibt die Reinigung der Elektrode, so verzögert sich ihre anfängliche Einstellungszeit von 20 sec in zunehmendem Maße.

Enthält die Titrationsflüssigkeit Kupfer — auch nur in Spuren —, so scheidet sich dieses innerhalb kurzer Zeit auf dem Antimon als ein dunkel gefärbter Überzug ab, der die Potentialeinstellung in besonders starkem Maße verzögert. Für eine konstante Potentialeinstellung ist weiterhin eine konstante Rührung sehr wesentlich. Ein Ausschalten oder Stehenbleiben des Rührmotors verursacht eine Potentialzunahme um etwa 5 mV. Auch bei der erwähnten Gasrührung wurden gut konstante Potentiale erhalten. Bei den Messungen mit der Chinhydronelektrode

(Platinelektrode + Chinhydron p. a., MERCK, in fester Form zugesetzt) erfolgt die Potentialeinstellung schneller als bei denen mit der Antimonelektrode.

Die verwendete hochohmige Glaselektrode (20 Megohm) war ein deutsches Fabrikat, mit 0,1 n Salzsäure gefüllt und mit einer Silberchloridableitung versehen. Die Potentialeinstellung an ihr erfolgt langsamer als an der Antimonelektrode.

Als Titerlösung fand in den meisten Fällen eine sehr CO_2-arme 0,1 n Natronlauge, über deren Herstellung weiter unten ausführlicher berichtet werden wird, Verwendung.

2. Arbeitsweise / Potentiale.

Bei der Titration wird die Lauge unter ständiger Rührung der Analysenlösung von Beginn an schnell zutropfen lassen, eine Arbeitsweise, die die infolge der nicht momentanen Potentialeinstellung bestehende Gefahr des Übertitrierens vermeidet. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird der Laugezusatz in Mengen von jeweils 4 Tropfen vorgenommen. Dieses tropfenweise Dosieren ist genauer und schneller als die Zugabe nach Bürettenablesung (die Tropfengröße ist sehr konstant und von der Füllhöhe der Bürette unabhängig). Nach jedem Laugezusatz von 4 Tropfen (Volumenschritt) wird der Potentialwert, der sich nach etwa 20 sec konstant eingestellt hat, abgelesen und notiert. Aus den dabei auftretenden Potentialdifferenzen (Potentialschritten) wird der Äquivalenzpunkt in bekannter Weise rechnerisch ermittelt. Von einer zeichnerischen Auswertung kann — als wesentlich unvorteilhafter — nur abgeraten werden.

Die Umschlagspotentiale (Wendepunktspotentiale) liegen zwischen 200—220 mV für den ersten Äquivalenzpunkt der Phosphorsäure (NaH_2PO_4-Stufe) und zwischen 420—440 mV für den zweiten (Na_2HPO_4-Stufe). [Diese Angaben beziehen sich auf die Meßkette Sb-Elektrode (—) — gesättigte Kalomelelektrode (+). Sie entsprechen p_H-Werten von etwa 4,6 und 9,0.] Der dritte Äquivalenzpunkt ist bei der beschriebenen Arbeitsweise bekanntlich nicht direkt meßbar.

Enthält die Titrationsflüssigkeit Oxydations- [z. B. J_2, K_3 $(Fe(CN)_6]$ oder Reduktionsmittel (z. B. Hydrazin, Hydroxylamin), so ist die Sb-Elektrode als Indicator unbrauchbar. Ihr Potential ist um mehrere 100 mV verschoben und spricht auf p_H-Änderungen nicht mehr an.

Der für den ersten Potentialsprung ermittelte Laugeverbrauch ist ein Maß für die vorhandene freie Phosphorsäure, die vom ersten zum zweiten Sprung verbrauchte Lauge ist der Gesamtphosphorsäure äquivalent. (1 ml 0,1 n Natronlauge = 7,1 mg P_2O_5.)

3. Störungen und ihre Eliminierung.

Bei der Kontrolle der Arbeitsweise mit Hilfe von Eichlösungen, die aus umkristallisiertem primären Kaliumphosphat nach SÖRENSEN (Fabrikat Riedel de Haën) hergestellt waren, wurde stets festgestellt, daß der P_2O_5-Gehalt alkalimetrisch zu hoch bestimmt wurde, wenn der gegen 0,1 n Säure gestellte Titer der Titrationslauge angewandt wurde. Es zeigte sich, daß dieser Fehler durch den Carbonatgehalt der Lauge verursacht wird, der eine Verkleinerung des gegen Säure gestellten Wirkungswertes der Lauge bei der Titration der zweiten Stufe der Phosphorsäure zur Folge hat. Es ist deshalb zweckmäßig, den Wirkungswert der Lauge für die Titration der zweiten Stufe gegen primäre Phosphatlösungen bekannten Gehalts einzustellen.

Da sich der störende Kohlensäureeinfluß nur mit sehr hohem Aufwand völlig eliminieren und sehr viel zweckmäßiger durch eine kleine Korrektur berücksichtigen läßt, seien die hier vorliegenden Verhältnisse noch etwas genauer betrachtet. Bei der Titration der ersten Stufe der Phosphorsäure ist der Wirkungswert carbonathaltiger Laugen der gleiche wie der carbonatfreier. Alkalicarbonat vermag die freie Phosphorsäure in gleicher Weise zu neutralisieren wie Alkalihydroxyd. Die dabei in Freiheit gesetzte Kohlensäure entweicht infolge der hohen Acidität aus der Titrationsflüssigkeit völlig.

Bei der Titration der zweiten Stufe dagegen, d. h. in einem Bereich höherer p_H-Werte (4,5—9), entweicht die Kohlensäure zunächst nur noch teilweise (p_H 4,5 bis etwa 6), später gar nicht mehr (p_H 6—9). Der in der Lösung verbleibende Anteil verbraucht nach Überschreiten des Neutralpunktes selbst eine gewisse Menge Lauge für eine Neutralisation zum Bicarbonat. Weiterhin ist dabei das an Carbonat gebundene Alkali der Titrationslauge auch nur noch zur Hälfte wirksam, da es ebenfalls nur bis zum Bicarbonat neutralisiert wird.

Der Betrag der in der Titrationslösung verbleibenden — störend wirkenden — Kohlensäure ist nun nicht konstant, sondern hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie sie zum Teil in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Kohlensäureeinfluß auf die Bestimmung der zweiten Stufe der Phosphorsäure.

	Verbrauch 0,1 n Natronlauge für die zweite Stufe
10 ml 0,1 n H_3PO_4 + 50 ml H_2O. Lauge langsam tropfend zugegeben. Titrationsdauer 5 min.	10,12 ml
10 ml 0,1 n H_3PO_4 + 110 ml H_2O. Lauge langsam tropfend zugegeben. Titrationsdauer 5 min.	10,20 ml
10 ml 0,1 n H_3PO_4 + 430 ml H_2O. Lauge langsam tropfend zugegeben. Titrationsdauer 5 min.	10,86 ml
10 ml 0,1 n H_3PO_4 + 430 ml H_2O. Lauge schnell zugegeben. Titrationsdauer 1 min.	11,33 ml

Erhöhung der Titrationsgeschwindigkeit und des Titrationsvolumens verringern die Möglichkeiten für das Entweichen der Kohlensäure, die dadurch in erhöhtem Maße mittitriert wird und einen erhöhten Laugeverbrauch verursacht.

Unter den Bedingungen einer normalen Titration entweicht — wie zahlreiche Bestimmungen gezeigt haben — rund die Hälfte der

ursprünglich in der Lauge vorhandenen Kohlensäure, d. h. die Hälfte des gebundenen Alkalis wird bei der Neutralisation der Phosphorsäure voll wirksam. Von der verbleibenden Hälfte des Carbonatalkalis wird nur der bei der Überführung in Bicarbonat verfügbar werdende Teil wirksam, so daß rund ein Viertel des Carbonatgehalts einer Lauge als Korrektur in Abzug gebracht werden muß. Bei einem durch direkte Titration ermittelten Carbonatgehalt von z. B. 2,2 Val-% beträgt die gegenüber primärem Kaliumphosphat als Eichsubstanz ermittelte Wirkungsminderung der Lauge nur 0,5 Val-%.

Den überraschend großen Einfluß der Luftkohlensäure selbst auf verdünnte Laugen zeigt Tab. 2.

Tabelle 2. *Einfluß der Luftkohlensäure auf 0,02 n Natronlauge.*

	CO_2-Gehalt der Lauge in Val-%
Bei sofortiger Titration	2,2%
Bei Titration nach 8 min	3,3%
Bei Titration nach 25 min	5,8%
Bei Titration nach 15 min, Lösung mit Petroläther abgedeckt.	2,5%
Bei Titration nach 30 min, Lösung mit Petroläther abgedeckt.	2,5%

Daß hier kein Versuchsfehler vorliegt, zeigt einwandfrei die Abdeckung der Titrationslösung mit einer Petrolätherschicht, wodurch ein zeitunabhängiger CO_2-Gehalt erreicht wird.

Die elektrometrische Bestimmung des Carbonatgehalts einer Alkalilauge bereitet keine Schwierigkeiten, sofern man für Ausschluß der Luftkohlensäure — durch Abdecken mit Petroläther — und der im Wasser gelösten Kohlensäure — durch Ausblasen mit CO_2-freier Luft (siehe unten) — sorgt. Bei Titration der auf etwa 0,02 n verdünnten Lauge mit 0,1 n Säure erhält man selbst bei tropfenweiser Dosierung (Volumenschritte von 4 Tropfen, die für die Phosphorsäure-Titration unerläßlich sind, sind hier nicht erforderlich) zwei deutliche — mehr oder weniger dicht beieinander liegende — Potentialsprünge, von denen der erste der Neutralisation des freien Alkalis + der Überführung des Carbonats in Bicarbonat entspricht, während der zweite die völlige Neutralisation des Bicarbonats unter Bildung freier Kohlensäure anzeigt.

Die durch den Kohlensäuregehalt der Titrationslauge erforderlich werdenden Korrekturen lassen den Wunsch nach Verwendung einer carbonatfreien Lauge wach werden. Seine Erfüllung bereitet jedoch einige Schwierigkeiten.

Fixanallaugen, die ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen hergestellt und aufbewahrt worden waren, enthielten bis zu 20% Carbonat. Die sogenannten „Öllaugen", 50%ige Natronlaugen, in denen Natriumcarbonat nur sehr wenig löslich ist und sich am Boden absetzt, besitzen auch bei sorgfältigem Arbeiten nach dem Verdünnen auf $^1/_{10}$ Normalität einen Gesamtcarbonatgehalt von 8—10 Val-%. Von der Verwendung von Barytlauge als carbonatfreier Titrationslauge wurde deshalb Abstand genommen, weil die während der Titration auftretende Fällung von Bariumphosphat besondere Maßnahmen erforderlich macht, wenn fehlerhafte Ergebnisse vermieden werden sollen.

Eine gut brauchbare, sehr carbonatarme Lauge erhielten wir auf dem Weg über Natriumamalgam, das wir elektrolytisch herstellten.

Hierbei ist es verhältnismäßig leicht, die Luftkohlensäure weitestgehend fernzuhalten. Als Elektrolyt zur Herstellung von 2 l 0,1 n Natronlauge dienten 400 ml 0,5 n NaOH, hergestellt aus NaOH, Plätzchenform (Merck puriss.), + 2 g Na_2SO_4 über 50 ml (= 700 g) reinem Quecksilber in einem 600er Jenaer Becherglas breiter Form. (0,6% Na sind im Hg löslich.) Als Stromzuführung zur Quecksilberkathode diente ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Pt-Draht, als Anode eine Pt-Scheibenelektrode von 5 cm Durchmesser. Die Verwendung von NaOH als Elektrolyt ermöglicht in einfacher Weise eine Kontrolle der vom Quecksilber aufgenommenen Natriummenge mit p_H-Papier. Bei 1,5 A (Klemmspannung etwa 4 Volt) ist die Abscheidung in 4 Std vollständig.

Die Zersetzung des Amalgams wird nach dreimaligem Waschen mit wenig Wasser in der Vorratsflasche für die Lauge selbst durchgeführt. Trotz anfänglich starker H_2-Entwicklung dauert die Umsetzung etwa 2 Tage. Zum völligen CO_2-Freimachen des destillierten Wassers ist ein Durchblasen oder Durchsaugen von Luft einem Auskochen vorzuziehen. Zur Reinigung der Luft diente eine Fritten-Waschflasche mit 30%iger Kalilauge, ein Natronkalkturm und ein Wattefilter. Durch Verwendung einer Flasche aus Jenaer Glas als Vorratsgefäß für die fertige Lauge war es möglich, den SiO_2-Gehalt — der in gleicher Weise wie CO_2 störend wirkt — von 32 mg/l auf 15 mg/l zu reduzieren.

Überraschenderweise erwiesen sich die so gewonnenen Laugen trotz scheinbar völligem CO_2-Ausschluß noch nicht als ganz CO_2-frei. Der Unterschied im Wirkungswert gegen die erste und gegen die zweite Stufe der Phosphorsäure von etwa 0,3% entspricht einem CO_2-Gehalt von 1—1,5%, ein Ergebnis, das mit der direkten elektrometrischen Carbonatbestimmung in der Lauge im Einklang steht.

Das völlige Fernhalten der Luftkohlensäure von der 0,1 n Normallauge beim Gebrauch bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Beim Füllen der Bürette durch Überdrücken der Lauge mit Druckluft mit Hilfe eines Gummigebläses war es trotz Verwendung eines größeren Natronkalkturmes nicht möglich, die Kohlensäure ganz auszuschließen. Es war ein ständiges Zunehmen des CO_2-Gehalts der Lauge festzustellen. Nach dem Hochstellen der Vorratsflasche, so daß die Lauge durch ihre eigene Schwere in die Bürette floß, blieb der CO_2-Gehalt ebenso wie der Faktor der Lauge völlig unverändert (Beobachtungszeit ½ Jahr).

4. Optimale Konzentration und Genauigkeit.

Erst nach Klärung des CO_2-Einflusses und dem Auffinden der Wege für seine weitgehende Eliminierung war es möglich, genaue Angaben über die erreichbare Genauigkeit der alkalimetrischen Phosphorsäuretitration zu machen. Der Titrationsverlauf folgt hier nicht völlig den bekannten Gesetzmäßigkeiten der potentiometrischen Titration, sondern zeigt einen ausgeprägten Einfluß der Konzentration bzw. des Titrationsvolumens. Normalerweise nimmt die Steilheit der Potentialkurve mit

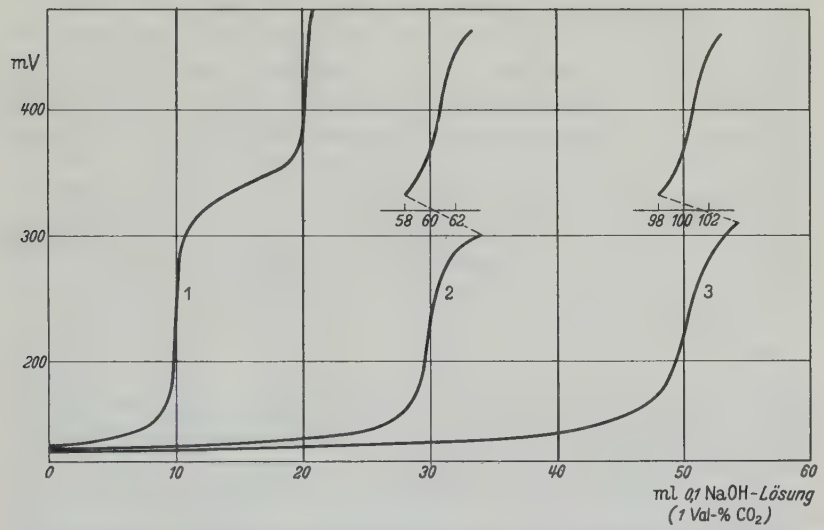


Abb. 2. Einfluß der H_3PO_4-Konzentration auf den Verlauf der Titrationskurven [Meßkette: ges. Kalomelelektrode (+) — Sb-Elektrode (−)]. — Kurve 1: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 50 ml H_2O; Kurve 2: 30 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 30 ml H_2O; Kurve 3: 50 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 10 ml H_2O.

steigender Konzentration von Analysenlösung und Titrationslösung zu, was den mit steigender Normalität zunehmend schärfer werdenden Umschlag bei der Titration mit Farbindicatoren erklärt.

Bei der Titration der Phosphorsäure nimmt im Gegensatz hierzu die Steilheit mit steigender Phosphorsäurekonzentration unter sonst gleichbleibenden Bedingungen ab, und zwar sowohl für die Neutralisation des ersten als auch für die des zweiten Wasserstoff-Ions. Die Potentialschritte sind dabei wesentlich kleiner, als sie bei gleicher Arbeitsweise für die alkalimetrische Titration starker Säuren oder auch bei anderen elektrisch indizierten Titrationsverfahren zu verzeichnen sind.

Der zunächst überraschende, in Abb. 2 dargestellte Befund (Zahlenangaben sind in der noch zu erörternden Tab. 3 gemacht) erklärt sich aus der Pufferwirkung der Phosphorsäure, die sich bei beiden Titrationsstufen auswirkt. Sie führt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß der

Äquivalenzpunkt um so genauer feststellbar ist, je kleiner die Einwaage bei konstantem Volumen ist. Andererseits wirkt sich mit abnehmender Einwaage unter sonst gleichen Verhältnissen der Volumenfehler der Titration in steigendem Maße aus, so daß optimale Genauigkeit nur in einem begrenzten Volumen- und Konzentrationsbereich erzielt wird. Über die Lage dieser Bereiche sollen die folgenden Ausführungen Aufschluß geben.

Die Reproduzierbarkeit einer potentiometrischen Titration wird, wie bekannt, wesentlich von der Auswertbarkeit der Potentialkurve bestimmt. Je steiler die Neutralisationskurve im Äquivalenzpunkt verläuft, desto genauer ist sie auswertbar. Die Auswertbarkeitsgenauigkeit der bei der Titration gemessenen „Potentialsprünge" wird bestimmt von der Präzision der Volumenmessung einerseits und der Potentialmessung andererseits. Die Genauigkeit der Volumenmessung ist nicht problematisch. Sie kann — gegebenenfalls durch Verwendung von Wägebüretten — weit über das erforderliche Maß hinaus gesteigert werden. Die Größe des Potentialsprunges oder „Potentialschrittes" hängt von der Größe der in weiten Grenzen beliebig wählbaren Volumenschritte ab und ist durch den Verlauf der jeweiligen Titrationskurve gegeben. Im Interesse der Genauigkeit der Auswertung ist der Volumenschritt möglichst klein zu wählen.

Der kleinstmögliche Potentialschritt ergibt sich nach Überlegungen von F. L. Hahn[3] daraus, daß von den aufeinanderfolgenden Potentialschritten der größte — oder zwei gleich große — noch eindeutig feststellbar sein muß. Bei der hier vorliegenden — durch die Genauigkeit der Meßeinrichtung gegebenen — Genauigkeit der Potentialmessung (siehe S. 322) von 1 mV muß danach die Differenz zweier aufeinanderfolgender Potentialschritte mindestens 2 mV betragen, um mit Sicherheit den größten Potentialschritt feststellen zu können. Aus dem für diese 2 mV im Sprungbereich erforderlichen Volumenschritt, der — worauf bereits hingewiesen wurde — aus den gemessenen Potentialkurven zu errechnen ist, ergibt sich die kleinste Unsicherheit, mit der die Titration theoretisch ausführbar ist. Diese Unsicherheitsgröße, bezogen auf den gemessenen Gesamtverbrauch, ergibt den Mindestfehler, einen Wert, der nur durch Erhöhung der Genauigkeit der Potentialmessung zu unterschreiten ist. Vorstehend gegebene Überlegungen ermöglichen das Verständnis der Tab. 3, in der die in Abb. 2 bereits graphisch dargestellten Meßergebnisse und die daraus berechneten Mindestfehler zusammengestellt sind.

Von der Unsicherheit der Potentialmessung wird direkt die Mindestmenge an Titerreagens bestimmt, die für das Auftreten noch eindeutig unterscheidbarer Potentialschritte erforderlich ist. Diese Mengen sind für die verschiedenen Phosphorsäureeinwaagen in der Spalte 3 der Tab. 3 errechnet. Für die praktische Durchführung der Titrationen ist

Tabelle 3. *Optimale Konzentration für die alkalimetrische Phosphorsäuretitration.* Die folgenden Angaben beziehen sich auf ein Ausgangsvolumen von 60 ml.

1. Titrierte Menge etwa 0,5 n H_3PO_4 in ml	2. Potentialschritte und ihre Differenzen bei Laugezusatz von 0,2 ml 0,5 nLauge in mVolt	3. Für 2 mVolt am Äquivalenzpunkt erforderliche Menge 0,5 n NaOH-Lösung in ml	4. Gesamtverbrauch an ml 0,5 n NaOH-Lösung	5. Fehler % (Werte von 3, bezogen auf Gesamtverbrauch)
2	14 37 90 26 12 + 53 — 64	0,0066	2	± 0,33
5	12 21 64 30 15 + 43 — 34	0,01	5	± 0,2
10	12 20 40 22 15 +20 — 18	0,02	10	± 0,2
20	10 17 22 17 14 + 5 — 5	0,08	20	± 0,4
40	7 10 12 11 9 + 2 — 1	0,27	40	± 0,7
Das gleiche für etwa 0,1 n H_3PO_4, titriert mit 0,1 n NaOH.				
10	13 22 44 24 14 + 22 — 20	0,02	10	± 0,2
50	7 9 10 9 8 + 1 — 1	0,4	50	± 0,8

im Interesse einer größeren Sicherheit zu empfehlen, diese theoretischen Mindestmengen um etwa die Hälfte zu erhöhen. Die damit verbundene Fehlervergrößerung ist gering (±0,1% für Lösungen optimaler Konzentration) und kleiner als der mittlere Fehler mehrerer gleichartiger Titrationen, worauf noch zurückzukommen sein wird (siehe Tab. 4).

Aus Tab. 3 ergibt sich ein Wert für die zweckmäßigste Einwaage. Bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung und Arbeitsweise muß bei einem Titrationsvolumen (Anfangsvolumen) von etwa 60 ml der Verbrauch an Normallösung zwischen 5 und 10 ml liegen. Dabei ist es gleichgültig, ob mit 0,5 n oder 0,1 n Lauge titriert wird. Wie aus dem oben gegebenen Befund zu folgern ist, wird die bei Verwendung von konzentrierterer Lauge zu erwartende Erhöhung der Steilheit der Titrationskurve — die bei starken Säuren einwandfrei feststellbar ist — durch die erhöhte Pufferwirkung der Phosphorsäure wieder kompensiert. Die Lage des Optimums wird nicht verschoben. Wegen der geringeren Kohlensäureempfindlichkeit verdient das Arbeiten mit 0,1 n Lauge den Vorzug.

Für die Zugabe der errechneten optimalen Reagensmengen ist die Konzentration der Titerlösung und ihre Dosierungsmöglichkeit, die bei Verwendung von Büretten im allgemeinen mit dem Volumen eines Tropfens gegeben sein dürfte, von Bedeutung. Es kann in der Weise

verfahren werden, daß entweder die Konzentration dem gegebenen Tropfenvolumen angepaßt oder daß bei gegebener Konzentration das Tropfenvolumen durch Wahl der Auslaufspitze der Bürette entsprechend eingestellt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde das Tropfenvolumen der Bürette (die gravimetrisch nachkontrolliert war) durch passendes Ausziehen des Auslaufs auf 0,033 ml eingestellt. Bei Verwendung von 0,1 n Titerlösung entsprach die auf diesem Weg erreichbare Dosierbarkeit der nach vorstehenden Überlegungen zu empfehlenden Reagensmindestmenge von 0,03 ml 0,1 n Lösung für die Titration von 10 ml 0,1 n H_3PO_4.

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Volumenschritte auf das Vierfache der Mindestmenge, d. h. auf 4 Tropfen, zu erhöhen. Diese Arbeitsweise gestattet durchaus, bei der Titration den Äquivalenzpunkt auf einen Tropfen genau zu ermitteln. Die Ergebnisse, die bei einer 8maligen Wiederholung der Titration einer Phosphorsäure und eines Kaliumdihydrogenphosphats erhalten wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Genauigkeit der Titration reiner Phosphorsäure und von Alkaliphosphaten.

10 ml etwa 0,1 n H_3PO_4 + 50 ml H_2O Verbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung		10 ml 0,1 m KH_2PO_4 + 50 ml H_2O Verbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung
für die 1. Stufe	für die 2. Stufe	
9,70	10,12	10,01
9,72	10,10	10,03
9,72	10,14	9,99
9,66	10,15	9,97
9,69	10,12	10,02
9,65	10,17	9,98
9,70	10,15	10,02
9,73	10,10	9,98
Mittelwert: 9,69	10,13	10,00
Mittlerer Fehler: ± 0,26%	± 0,25%	± 0,22%

Der mittlere Fehler der alkalimetrischen Titration von Phosphorsäure — sowie von Alkaliphosphaten, für die die gleichen Verhältnisse vorliegen wie für die Titration der Säure selbst — ist unter optimalen Bedingungen praktisch identisch mit dem rechnerisch ermittelten Fehler, wie ein einfacher Vergleich der Werte der Tab. 3 und 4 zeigt.

5. Erscheinungen bei stärkerer Verdünnung.

Mit steigender Verdünnung der zu titrierenden Phosphorsäurelösung (bei konstanter Einwaage) werden die Potentialsprünge kleiner, wie von

starken Säuren her bekannt und rechnerisch leicht erfaßbar ist. Auffallend ist jedoch, daß dabei eine Verschiebung des ersten Wendepunktes der Potentialkurve sowohl nach größeren p_H-Werten als auch nach kleineren Laugeverbrauchen hin auftritt, wie Abb. 3 zeigt. Ein entsprechender Einfluß auf die 2. Stufe war wegen der dabei auftretenden Störung durch Kohlensäure nicht eindeutig festzustellen.

Die gemessene Abnahme der Acidität mit steigender Verdünnung ist nicht für mittelstarke Säuren wie die Phosphorsäure charakteristisch, sie ist in gleicher Weise bei starken Säuren zu beobachten. Dem reinen Verdünnungseffekt, der für die Konzentrationsabnahme um 1 Zehnerpotenz ein Ansteigen des p_H-Wertes um etwa 1 Einheit verursacht, wirkt die zunehmende Dissoziation der Phosphorsäure entgegen, die eine Verkleinerung des p_H-Wertes zur Folge hat. Die Überlagerung der beiden Effekte führt zu einer schwachen p_H-Zunahme. Die auf Grund einer von HAHN[4] angegebenen Formel

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c_0}{K_1 + c_0}}$$

K_1 = Dissoziationskonstante der ersten Stufe der Phosphorsäure ($7{,}5 \cdot 10^{-3}$).

K_2 = Dissoziationskonstante der zweiten Stufe ($6{,}2 \cdot 10^{-8}$).

c_0 = Die aus der Einwaage zu berechnende Konzentration (Phosphorsäure-Gesamtkonzentration)

berechneten p_H-Werte stehen mit den experimentell gefundenen in guter Übereinstimmung, wie Tab. 5 zeigt.

Es wurde weiterhin eine Verschiebung des Wendepunktes in Richtung kleinerer Laugeverbrauche beobachtet. Eine Erklärung für diesen Verdünnungseffekt konnte bisher nicht gefunden werden, so daß hier auf Wiedergabe weiterer Einzelheiten verzichtet sei. Das gleiche gilt für den Temperatureinfluß, der sich einmal auf die Verhältnisse bei der

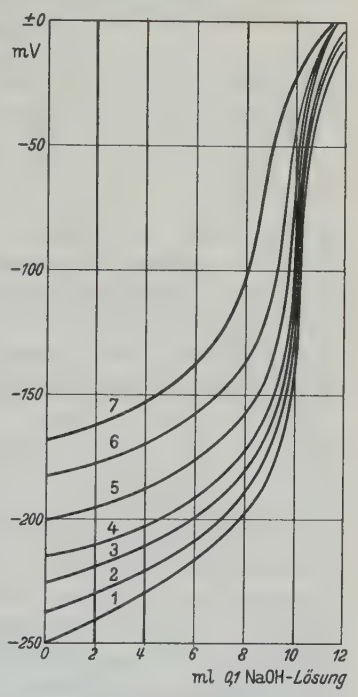


Abb. 3. Verdünnungseinfluß auf den p_H-Verlauf bei der Titration der 1. Stufe der Phosphorsäure (Meßkette: Hg_2SO_4-Elektrode – Chinhydronelektrode). Kurve 1: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 10 ml H_2O; Umschlagsvolumen 10,15 ml; Wendepotential 103 mVolt. Kurve 2: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 30 ml H_2O; Umschlagsvolumen 10,10 ml; Wendepotential 93 mVol. Kurve 3: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 70 ml; Umschlagsvolumen 10,05 ml; Wendepotential 91 mVolt. Kurve 4: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 150 ml H_2O; Umschlagsvolumen 9,95 ml; Wendepotential 87 mVolt. Kurve 5: 10 ml ~ 01 n H_3PO_4 + 310 ml H_2O; Umschlagsvolumen 9,86 ml; Wendepotential 78 mVolt. Kurve 6: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 630 ml H_2O; Umschlagsvolumen 9,57 ml; Wendepotential 74 mVolt. Kurve 7: 10 ml ~ 0,1 n H_3PO_4 + 1270 ml H_2O; Umschlagsvolumen 8,67 ml; Wendepotential 70 mVolt.

Tabelle 5. *p_H-Werte verdünnter KH_2PO_4-Lösungen.*

Molarität	Gemessen mit der Glaselektrode gegen ges. Kalomelelektrode	Errechnet nach $[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c_o}{K_1 + c_o}}$
m	4,47	4,67
m/10	4,47	4,68
m/100	4,71	4,79
m/1000	5,25	5,13
m/10000	5,54	5,61

Titration selbst, sodann aber auch auf die Elektrodenpotentiale unmittelbar auswirkt. Über das Ergebnis eines eingehenderen Studiums sei nur zusammenfassend gesagt, daß bei Verwendung einer Antimonelektrode eine Erhöhung der Temperatur der Analysenlösung auf 50° C bei Bestimmung der 1. Stufe und eine Erhöhung auf 65° C bei der Titration der zweiten Stufe ohne Einfluß auf die Genauigkeit ist.

B. Titration mit Farbindicatoren.

Nach der im Vorstehenden beschriebenen Klärung der Verhältnisse bei der alkalimetrischen Titration der Orthophosphorsäure bereitet es keine Schwierigkeiten mehr, die zahlreich vorgeschlagenen Verfahren zur Analyse von Phosphaten mit Hilfe von Farbindicatoren kritisch zu beurteilen. Als Ergebnis unserer Untersuchungen können wir feststellen, daß bei geeigneter Arbeitsweise auch mit Farbindicatoren eine erstaunlich gute Genauigkeit erreicht werden kann. Da aber bei der Phosphatanalyse vielfach die anwesenden Metall-Ionen einen erheblichen Einfluß ausüben und die Verhältnisse unter Umständen weiter komplizieren, soll erst in einem späteren Teil dieser Studien, nachdem dieses Thema behandelt worden ist, die Diskussion der Titration mit Farbindicatoren erfolgen.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die alkalimetrische Titration der Orthophosphorsäure infolge ihrer Unmittelbarkeit — sofern anwendbar — vor allen anderen Analysenverfahren den Vorzug verdient. Die erreichbare Genauigkeit liegt bei Berücksichtigung und möglichstem Ausschluß der Kohlensäure und beim Arbeiten unter günstigsten Konzentrationsverhältnissen bei Anwendung elektrischer Indication bei $\pm 0{,}3\%$.

Auf die Möglichkeit der Verwendung von Farbindicatoren bei geeigneter Arbeitsweise wird hingewiesen.

Literatur.

[1] Schleicher, A., Referat, diese Z. **64**, 274 (1924). — [2] Ehrhardt, U.: Chem. Fabrik **2**, 443 (1929). — [3] Hahn, F. L.: diese Z. **87**, 263 (1932). — Z. phys. Chem. **127**, 1 (1927). — [4] Hahn, F. L., u. R. Klockmann: Z. phys. Chem. **157**, 209 (1931). — [5] Kolthoff, I. M., u. H. Menzel: Die Maßanalyse, 2. Teil, 2. Aufl. 1931, S. 63.

Prof. Dr. J. Fischer, Frankfurt a. M., Reuterweg 14.

Aus dem Institut für anorg. und anal. Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Die Fällung des Phosphat-Ions mit Magnesium neben Calcium- und anderen Metall-Ionen, sowie seine maßanalytische Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Von
F. Huditz und H. Flaschka,
unter experimenteller Mitarbeit von Ingrid Petzold.

(Eingegangen am 8. Februar 1952.)

Die Bestimmung des Phosphat-Ions über die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat erlaubt eine überaus genaue Ermittlung selbst kleinster Phosphatmengen[1, 2, 3]. Leider verbietet sich die Anwendung dieser Methodik in Gegenwart zahlreicher Kationen, zum Teil gerade der häufigsten, wie Calcium, Eisen, Aluminium u. a. Wenngleich letztere zwei sich mit Citronensäure maskieren lassen und für einige andere Elemente geeignete Vorschriften ausgearbeitet wurden, wird doch vielfach die Trennung mittels Ammoniummolybdat in saurer Lösung bewerkstelligt und dann erst mit Magnesium gefällt[1]. Man kann auch nach Woy verfahren und den Molybdatniederschlag nach geeigneter Behandlung direkt zur Auswaage bringen oder titrieren. Ein großer Nachteil dieser Methode ist es aber, daß der vorliegende Phosphatgehalt ziemlich genau bekannt sein soll, da die Menge der für die Molybdatfällung zuzufügenden Reagenzien auf ihn abgestimmt werden muß. Zudem muß die Probelösung frei von Chlor-Ionen sein, was nach gewissen Aufschlüssen zeitraubendes Abrauchen mit Salpetersäure erfordert. Die Einführung von Ionenaustauschern gestattet wohl, alle Kationenen zu beseitigen[4]. Allein bei geringen Gehalten an Phosphor muß von hohen Einwaagen ausgegangen werden, was dann bei den für das Arbeiten mit Austauschern vorgeschriebenen Verdünnungen zu Flüssigkeitsmengen führt, die nur schwer zu bewältigen sind.

Nun hat Schwarzenbach[5, 6, 7] in der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon II; das Natriumsalz wird als Komplexon III bezeichnet) eine Substanz in die analytische Chemie eingeführt, die nicht nur auf Grund ihres beträchtlichen Komplexbildungsvermögens für zahlreiche Kationen einfache Titrationsmethoden ergab, sondern darüber hinaus, wie die Arbeiten von Přibil und Mitarbeitern zeigen, als Maskierungsmittel wertvollste Dienste leistet. Mit wenigen Ausnahmen werden die mehrwertigen Kationen in Komplexe übergeführt, die alle gegen die Fällung mit Hydroxyl-Ion stabil sind. Es erfolgt aber vielfach auch

Maskierung gegen Oxalat, Phosphat, Oxin usw., ja sogar gegen Dithizon, Schwefelwasserstoff[8, 9, 10, 11, 12, 13] und Thioacetamid[14]. Die Stärke, mit der die einzelnen Metall-Ionen komplex gebunden werden, wechselt von Metall zu Metall und ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig[15]. Demgemäß lassen sich schwächer gebundene Ionen durch solche, die stärkere Komplexe bilden, aus ihren Komplexen verdrängen. Für die vorliegende Arbeit ist wesentlich, daß das Magnesium in dieser „Verdrängungsreihe" sehr weit unten steht und demgemäß durch zahlreiche Kationen aus dem Komplex getrieben wird. Damit besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Komplexon ein Großteil der sonst störenden Kationen zu maskieren, vor allem und mit Sicherheit das Calcium, und nunmehr die Fällung des Phosphats mit Magnesium durchzuführen. Soweit bisher bekannt, werden außer den ausgesprochenen Anionenbildnern, wie Mo, Sb, As usw., durch Komplexon nicht gebunden: Be^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{2+}, Hf^{4+} und UO_2^{2+} [8, 10, 11, 12].

Es ergibt sich noch eine weitere Möglichkeit. Wie Schwarzenbach und Mitarbeiter zeigten, läßt sich Magnesium mit Komplexon sehr genau titrieren[6, 7]. Selbst Mikrogramm-Mengen sind nach Flaschka[17] noch scharf zu erfassen. Damit lassen sich über eine Magnesiumtitration alle jene Ionen indirekt maßanalytisch bestimmen, die mit Magnesium einen analytisch verwertbaren, d. h. formelreinen, quantitativen Niederschlag geben; so auch das Phosphat-Ion. Über die Titration von Mikrogramm-Mengen Phosphor berichteten Flaschka und Holasek[18], die auch die praktische Anwendung dieser Titration auf die Bestimmung des anorganischen Phosphors im Blutserum beschrieben[19].

Das Prinzip der Phosphattitration ist demnach: Das Phosphat-Ion wird mittels Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, in Lösung gebracht und das Magnesium titriert. Die Titration des Magnesiums gegen Eriochromschwarz T muß bei p_H 8—10 durchgeführt werden[7]. Es muß also die saure Auflösung des Niederschlags wieder alkalisch gemacht werden. Man könnte meinen, daß nunmehr der Niederschlag neuerlich ausfällt. Wenn aber, wie im vorliegenden Fall, in der Lösung weder Magnesium- noch Phosphat-Ion im Überschuß vorhanden ist und die Lösung obendrein stark verdünnt wird, besteht nur geringe Tendenz zur Niederschlagsbildung, so daß direkt titriert werden kann. Hiervon wurde bei der Mikrobestimmung Gebrauch gemacht[18, 19]. Bei höheren Konzentrationen (Grenze etwa 10—20 mg P in 100 ml) läßt sich dieser Weg nur schwer beschreiten, so daß man zu einem kleinen Umweg gezwungen ist. Man setzt zur sauren Auflösung der Phosphatfällung eine gemessene Menge Komplexonmaßlösung zu, macht alkalisch und titriert den Überschuß mit eingestellter Magnesiumlösung zurück. Dieser Weg empfiehlt sich auch bei kleinen Phosphatmengen, und zwar dann, wenn das Magnesiumammoniumphosphat aus

Schwermetallsalzlösungen (insbesondere Eisen, Mangan, Kupfer) abgeschieden wurde. Selbst geringe Spuren dieser Kationen stören den Indicatorumschlag. Wird jedoch zuerst Komplexon zugefügt und dann alkalisch gemacht, so sind die Schwermetall-Ionen komplex gebunden, wenn der Indicator zugefügt wird, und wirken auf diesen nicht mehr ein.

Die Arbeitsweise bei reinen Phosphatlösungen ist dann folgende: Man versetzt die schwach saure Probelösung mit Magnesiamixtur und scheidet mit verdünntem Ammoniak in der Siedehitze das Doppelsalz ab. Bei der sonst üblichen gravimetrischen Aufbereitung des Niederschlags muß ein Kratzen mit dem Rührstab an der Wand des Fällungsgefäßes peinlichst vermieden werden[20]. Man findet sogar den Hinweis, möglichst neue, d. h. glatte Gläser zu verwenden[20], anderenfalls die quantitative Überführung des Niederschlags, der zum Teil an den rauhen Stellen hartnäckig haftet, große Schwierigkeiten bereitet. Dieses Problem besteht hier nicht. Im Gegenteil, Kratzen und Rauhheit sind für eine rasche Abscheidung erwünscht. Es ist gar nicht wesentlich, den Niederschlag quantitativ auf das Filter zu bringen. Man filtriert durch A2-Tiegel, wäscht wie üblich, löst mit verdünnter Salzsäure den Niederschlag aus Fällungsgefäß und Filtertiegel und spült mit reichlich Wasser nach. Nunmehr gibt man mittels Pipette Komplexonmaßlösung im Überschuß zu. Die Lösung neutralisiert man mit verdünntem Ammoniak gegen eine kleine (!) Menge Methylrot, gibt Puffer und Indicator zu und titriert mit eingestellter Magnesiumlösung bis zum Umschlag von Blau nach Weinrot.

Einfacher ist es, den Niederschlag in 5 ml 1 n Salzsäure zu lösen. Statt zu neutralisieren und zu puffern, setzt man 10 ml 3 n Ammoniak zu. Die Mengen und Konzentrationen sind so berechnet, daß sich der für die Titration nötige p_H-Wert automatisch einstellt.

Waren die Phosphatmengen sehr gering, dann kann nach starkem Verdünnen direkt mit Komplexonmaßlösung titriert werden (Umschlag Weinrot bis Blau). Bei geringen Mengen und verdünnter Maßlösung (0,01 m und 0,001 m) tritt ein violetter Zwischenton auf. Man titriert, bis der letzte rote Strich aus der Lösung verschwunden ist.

Die Werte, die man so erhält, sind durchaus zufriedenstellend. Tab. 1 zeigt einige Resultate aus einer Vielzahl von Untersuchungen.

Das Problem der Abscheidung von Phosphat aus Lösungen, die neben Magnesium noch andere mehrwertige Kationen enthalten, wurde im Hinblick auf die Maskierung mit Komplexon und anderen Reagenzien

Tabelle 1. *Maßanalytische Bestimmung des Phosphors aus reinen Phosphatlösungen.*

Phosphor in mg			Verbrauch 0,1 m Maßlösung in ml		
gegeben	gefunden	Δmg	berechnet	gefunden	Δml
3,37	3,40	+ 0,03	1,08	1,09	+ 0,01
6,74	6,79	+ 0,05	2,17	2,19	+ 0,02
6,74	6,70	— 0,04	2,17	2,16	— 0,01
2,36	2,34	— 0,02	0,76	0,75	— 0,01
4,04	4,04	± 0,00	1,30	1,30	± 0,00
4,72	4,74	+ 0,02	1,52	1,53	+ 0,01
5,38	5,36	— 0,02	1,73	1,72	— 0,01
5,72	5,71	— 0,01	1,85	1,84	— 0,01
6,22	6,20	— 0,02	2,01	2,00	— 0,01

eingehend studiert. Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß die Fällung des Phosphats neben den verschiedensten Kationen einwandfrei durchführbar ist, wenn diese mit Komplexon maskiert werden. Die Fällung erfolgte durchweg in der Kälte. Eine Stehzeit von ½ Std wurde in allen Fällen als ausreichend gefunden, wenn des öfteren kräftig gerührt und mit dem Glasstab an den Wänden gekratzt wurde. Als besonders wesentlich erscheint uns, daß die Fällung in Anwesenheit von Calcium durchgeführt werden kann, da dieses bisher immer die größten Schwierigkeiten bereitete.

Zur Maskierung von Beryllium, das durch Äthylendiamintetraessigsäure nicht gebunden wird[10], wurde Sulfosalicylsäure verwendet. Neben 25 mg Be wurden statt 5,06 mg Phosphor 5,12 mg Phosphor gefunden.

Man arbeitet bei der Abtrennung des Phosphats von den verschiedenen Kationen so: Die saure Probelösung wird mit einer zur vollständigen komplexen Bindung des störenden Kations ausreichenden Menge an 1 m bis 2 m Komplexonlösung versetzt. Ein Überschuß schadet nicht. Man muß nur bedenken, daß der Überschuß eine ihm äquivalente Menge Magnesium aus der Magnesiamixtur bindet, was bei deren Zugabe entsprechend zu berücksichtigen ist. Fällung und weitere Verarbeitung des Niederschlags sowie Titration vollziehen sich wie oben beschrieben. Zur Erzielung eines krystallinen Niederschlags wird in der Literatur[20] ein Zusatz von Natriumacetat empfohlen. Es ist beachtenswert, daß man in Gegenwart von komplex gebundenem Calcium mehr Natriumacetat zusetzen muß, um sofort eine krystalline Fällung zu erhalten, als unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne anwesendes Calciumkomplexonat. Bei Schwermetallsalzen ist auf besonders gutes Auswaschen des Niederschlages zu achten (Störung des Indicatorumschlages: siehe oben).

Weiter wurden auch Untersuchungen angestellt, das Phosphat aus Lösungen, die mehrere störende Kationen nebeneinander enthalten, zu fällen. Hierbei läßt sich zur Einsparung von Komplexon ohne weiteres dieses mit Citronensäure kombinieren. Werden z. B. Eisen, Aluminium

Tabelle 2. *Bestimmung des Phosphors aus Phosphatlösungen neben durch Komplexon maskierten Kationen.*

Fremd-Ion		Phosphor in mg			Verbrauch 0,1 m Maßlösung in ml		
Art	Menge in mg	gegeben	gefunden	Δmg	berechnet	gefunden	Δml
Ca	40	6,74	6,72	— 0,02	2,17	2,16	— 0,01
Ca	80	6,74	6,76	+ 0,02	2,17	2,18	+ 0,01
Ca	80	1,68	1,64	— 0,04	0,54	0,53	— 0,01
Ba	140	6,74	6,73	— 0,01	2,17	2,16	— 0,01
Sr	90	6,74	6,76	+ 0,02	2,17	2,18	+ 0,01
Fe	50	6,74	6,76	+ 0,02	2,17	2,18	+ 0,01
Al	40	6,74	6,69	— 0,05	2,17	2,15	— 0,02
Cu	63	6,74	6,77	+ 0,03	2,17	2,18	+ 0,01
Ni	50	6,74	6,70	— 0,04	2,17	2,16	— 0,01
Mn	55	6,74	6,81	+ 0,07	2,17	2,19	+ 0,02
Cd	105	6,74	6,74	± 0,00	2,17	2,17	± 0,00
Zn	62	6,74	6,69	— 0,05	2,17	2,15	— 0,02

und Titan durch Citronensäure gebunden, so lassen sich daneben Calcium, Barium, Strontium, Mangan, Blei usw. durch Komplexon ausschalten. Die Arbeitsweise ist dann die gleiche, wie für die Einzelfälle angegeben. Bei der Kombination von Citronensäure und Komplexon ist zu beachten, daß die Lösung nach der Fällung nicht zu stark ammoniakalisch gemacht wird. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sonst in Anwesenheit von Aluminium bei längerem Stehen die anscheinend völlig klare Lösung nicht filtrierbar ist (A 2-Tiegel). Es scheint sich kolloidal gelöstes Aluminiumhydroxyd zu bilden, doch wurden diesbezüglich keine näheren Untersuchungen angestellt, zumal sich ein Überschuß von Ammoniak als unnötig erwiesen hat.

Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Hierzu sei bemerkt, daß der überwiegende Teil der Analysen an Gemischen durchgeführt wurde, deren Zusammensetzung dem Analytiker unbekannt war. Die angegebenen Mengen an Fremd-Ionen sind nur beiläufig auf $\pm$ 5 mg gemessen. Für die Beurteilung der Fehlerbreite soll berücksichtigt werden, daß die Titration im allgemeinen auf $\pm$ 1 Tropfen (meistens +) genau durchgeführt wird. 1 Tropfen ist etwa 0,03 ml und dies entspricht 0,09 mg Phosphor. Bei Verwendung von verdünnteren Maßlösungen bzw. bei Umfällung des Niederschlags läßt sich die Genauigkeit unschwer steigern. Von der Anführung solcher Ergebnisse glauben wir aber Abstand nehmen zu können, da bei Umrechnung auf Prozentgehalte die Schwankungen innerhalb der üblichen Grenzen liegen (2. Dezimale).

Anionenbildende Metalle, wie z. B. Molybdän, die die Phosphatfällung nicht stören, wurden in die Untersuchung nicht einbezogen. Die Unmöglichkeit einer Fällung von Phosphat neben Arsenat ist durch Komplexonzusatz nicht zu beheben, da ja Arsenat nicht komplex gebunden wird. Die Möglichkeit, daß Arsenat nach Art des Phosphats über die Fällung als Magnesiumammoniumarsenat maßanalytisch zu bestimmen, dürfte gegeben sein. Doch gibt es einfachere Arsentitrationen, so daß sich eine solche Untersuchung kaum lohnen würde.

Experimentelles.

Lösungen: *0,1 m Komplexon III-Lösung* wurde erhalten durch Lösen von 37,21 g Komplexon (Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) zu 1 l. Die Lösung ist titerkonstant, wenn man sie in Flaschen aufbewahrt, die aus der Wand kein Erdalkali abgeben (Jenaer Glas, ausgedämpft oder lange im Gebrauch).

0,1 n Magnesiumsalzlösung: Durch Einwaage von krist. Magnesiumchlorid wurde eine angenähert 0,1 n Lösung hergestellt und ihr genauer Titer durch Titration gegen die Komplexonlösung ermittelt.

Die *Phosphatlösung* wurde aus Phosphorsäure Merck p. a. durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. Ihr Gehalt wurde titrimetrisch (Methylorange) und gravimetrisch (Pyrophosphat) ermittelt.

Tabelle 3. *Bestimmung des Phosphors aus Phosphatlösungen neben Gemischen von Fremdionen, die durch Citronensäure und Komplexon maskiert sind.*

Fremd-Ionen		Phosphor in mg			Verbrauch 0,1 m Maßlösung in ml			% Phosphor		
Art	Menge in mg	geg.	gef.	Δmg	ber.	gef.	Δml	ber.	gef.	Δ%
Fe	100									
Al	140	6,74	6,45	— 0,29	2,17	2,08	— 0,09	1,84	1,76	— 0,08
Ca	120									
Fe	10									
Al	140	5,22	5,31	+ 0,09	1,68	1,71	+ 0,03	2,49	2,53	+ 0,04
Ca	120									
Fe	100									
Al	140	6,23	6,23	± 0,00	2,01	2,01	± 0,00	1,70	1,70	± 0,00
Ca	120									
Fe	200									
Al	140	3,53	3,47	— 0,06	1,04	1,02	— 0,02	0,97	0,96	— 0,01
Ca	120									
Fe	200									
Al	140	2,86	2,90	+ 0,04	0,92	0,93	+ 0,01	0,60	0,61	+ 0,01
Ca	120									
Fe	100									
Al	140	6,74	6,80	+ 0,06	2,17	2,19	+ 0,02	2,48	2,50	+ 0,02
Ti	25									
Fe	200									
Al	90									
Be	40	5,39	5,56	+ 0,17	1,74	1,79	+ 0,05	1,12	1,16	+ 0,04
Ti	25									
Ca	120									
Ba	140									
Sr	90	6,74	6,78	+ 0,04	2,17	2,18	+ 0,01	2,89	2,90	+ 0,01
Ba	90									
Sr	130	5,05	5,12	+ 0,07	1,63	1,65	+ 0,02	1,46	1,48	+ 0,02
Ca	120									
Fe	300									
Ni	70	5,05	5,05	± 0,00	1,63	1,63	± 0,00	1,03	1,03	± 0,00
Mn	55									
Co	60									
Al	150									
Cd	90	1,69	1,71	+ 0,02	0,55	0,56	+ 0,01	0,47	0,48	+ 0,01
Zn	65									
Ca	55									

Von den Stammlösungen wurden durch geeignetes Verdünnen Lösungen mit geringerem Gehalt hergestellt.

2 m Komplexonlösung: 120 g Versenic acid (Bersworth Chem. Corp.) wurden in Wasser suspendiert, mit 6 n Natronlauge in Lösung gebracht (bis p_H ca. 7) und mit Wasser auf 200 ml verdünnt. Die verschiedenen *Metallsalzlösungen* wurden durch Auflösen reinster Präparate in Wasser erhalten. Ihr Gehalt wurde angenähert bestimmt.

Pufferlösung: 5,4 g Ammoniumchlorid werden in 55 ml Ammoniak konz. p. a. gelöst und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt.

Indicator: Weil der Indicator in Lösung nur begrenzt haltbar ist, wurde er in fester Verdünnung[22] gebraucht. Man verreibt Eriochromschwarz T mit Natriumchlorid p. a. im Verhältnis 1:500 und gibt je Titration so viel zu, daß eine kräftige Färbung auftritt.

Der eine von uns (F.) ist Herrn Prof. Dr. A. Musil für die an seinem Institut gewährte Gastfreundschaft zu Dank verpflichtet. Herzlichst gedankt sei auch der Bersworth Chem. Corp., Framingham, Mass., USA, für die Überlassung einer größeren Probemenge von Äthylendiamintetraessigsäure (Versenic acid) und Herrn Prof. Dr. Max Pestemer, Leverkusen, der uns Eriochromschwarz T freundlichst zur Verfügung stellte.

Zusammenfassung.

Es wird über eine neue Methode der maßanalytischen Bestimmung des Phosphat-Ions berichtet. Dieses wird wie üblich als Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat abgeschieden und das im Niederschlag enthaltene Magnesium mit einer Maßlösung von Äthylendiamintetraessigsäure titriert. Die Abscheidung kann auch neben sonst störenden Kationen durchgeführt werden, wenn diese durch Überführung in den Äthylendiamintetraessigsäure-Komplex gegen Phosphat maskiert werden. Als besonders wesentlich ist die hierdurch mögliche Ausschaltung einer Störung durch Calcium anzusehen. Die Kombination mit anderen Maskierungsmitteln, wie z. B. Citronensäure, ist möglich. Die Abscheidung des Phosphats wurde durchgeführt neben Calcium, Magnesium, Barium, Strontium, Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Mangan, Beryllium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei. Über die erhaltenen Ergebnisse informieren zahlreiche Beleganalysen.

Literatur.

[1] Schmitz, B.: diese Z. **45**, 512 (1906). — [2] Hecht, F., u. J. Donau: Anorg. Mikrogewichtsanalyse, S. 251. Wien: Springer 1940. — [3] Thurnwald, H., u. A. A. Benedetti-Pichler: Mikrochemie **9**, 325 (1931). — [4] Klement, R.: diese Z. **127**, 2 (1944). — [5] Schwarzenbach, G., u. H. Ackermann: Helv. chim. acta **30**, 1798 (1947). — [6] Schwarzenbach, G., W. Biedermann u. F. Bangerter: Helv. chim. acta **29**, 811 (1946). — [7] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 56 (1948). — [8] Přibil, R.: Coll. Czeskoslov. Chem. Comm. **14**, 320, 413 (1949); vgl. diese Z. **132**, 38 (1951). — [9] Přibil, R., u. M. Malát: Coll. Czeskoslov. Chem. Comm. **15**, 120 (1950); vgl. diese Z. **133**, 444 (1951). — [10] Přibil, R., u. I. Kucharský: Coll. Czeskoslov. Chem. Comm. **15**, 132 (1950); vgl. diese Z. **134**.

211 (1951). — [11] Říbil, R., u. B. Schneider: Coll. Českoslov. Chem. Comm. **15**, 886 (1950). — [12] Přibil, R.: Coll. Českoslov. Chem. Comm. **16**, 81 (1951); vgl. diese Z. **135**, 359 (1952). — [13] Vašák, V., u. V. Šedivec: Coll. Českoslov. Chem. Comm. **15**, 1076 (1950). — [14] Flaschka, H.: unveröffentlichte Untersuchungen. — [15] Plumb, R. C., A. E. Mastell and F. C. Bersworth: J. Physical and Colloid Chem. **54** (1951). — [16] Schwarzenbach, G., u. E. Freitag: Helv. chim. acta **34**, 1503 (1951). — [17] Flaschka, H.: Mikrochem. **39**, 38 (1952). — [18] Flaschka, H., u. A. Holasek: Mikrochem. **39**, 101 (1952). — [19] Flaschka, H., u. A. Holasek: Z. f. physiol. Chemie (im Druck). — [20] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, S. 89. Zürich: S. Hirzel 1947. — [21] Flaschka, H., u. W. Schöniger: diese Z. **133**, 321 (1951).

Dr. H. Flaschka, Graz, Österreich, Schillerplatz 9.

Aus dem Laboratorium der Chemischen Werke Gebr. Giulini G.m.b.H. Ludwigshafen am Rhein.

Verfahren zur Schnellbestimmung der Phosphorsäure aller Löslichkeitsformen und Konzentrationen in Düngemitteln und Rohphosphaten mit dem lichtelektrischen Colorimeter.

Von
G. H. Veltman.

(Eingegangen am 21. Februar 1952.)

Die elektrische Colorimetrierung von kleinen Substanzmengen bzw. von Substanzen, bei denen ein relativ großer Analysenspielraum zulässig ist, macht bekanntlich keine Schwierigkeiten, und die colorimetrische Analyse der kleinen P_2O_5-Mengen in Böden ist an den Landwirtschaftlichen Versuchsanstalten schon längst als Konventionsmethode eingeführt. Dagegen liegt die colorimetrische Messung *hoch*prozentiger P_2O_5-Lösungen, wie sie z. B. für die Düngemittel-Industrie interessant ist, schon fast an den Grenzen der Möglichkeiten einer elektrischen Colorimetrie, denn hier wird bei geringem zulässigen Analysenspielraum die Genauigkeit des Resultats sehr wesentlich durch die rein elektrotechnische Schwierigkeit einer Konstanthaltung der Spannung bzw. der Lampenhelligkeit bestimmt. Wahrscheinlich haben vor allem deshalb Versuche auf diesem Gebiet der konzentrierten Lösungen sich in der Praxis noch nicht durchgesetzt; die Verwendung des Stufenphotometers dagegen, die wegen Erfassung höherer Konzentrationen naheliegend erscheint, ließ nicht nur wegen der subjektiven Ablesung die geforderte Meßgenauigkeit vermissen ([1, 2, 3], dort auch weitere Literatur).

I. Entwicklung des Verfahrens. Benutzt wurde das lichtelektrische Colorimeter nach Dr. B. Lange-Berlin, Universalmodell IV, das für Serienuntersuchungen besonders geeignet ist und dabei eine ausreichende Genauigkeit für Betriebsanalysen besitzt. Gewählt wurde nach verschiedenen orientierenden Vorversuchen die Ausschlagmethode mit Ablesung der Extinktion, da sie bei Reihenuntersuchungen ein besonders rasches und einfaches Arbeiten gestattet, und für die Anfärbung die bekannte Molybdänblau-Reaktion nach Scheel[2], etwas variiert.

Der Gehalt der Düngemittel liegt etwa zwischen 7 und 25% (Amsupka-Glühphosphate). Dieser Bereich mußte also auf der Extinktionsskala untergebracht werden, und zwar derart, daß bei Gewährleistung einer möglichst großen Ablesegenauigkeit (0 bis etwa 0,350) nur der Teil der Extinktionskurve benutzt werden durfte, der eine Gerade bildet, also hier der Skalenbereich von 0,80—0,550. Daraus ergab sich, daß der Gehaltsbereich der Düngemittel, jedenfalls mindestens die am häufigsten vorkommenden Konzentrationen von etwa 15—20%, in dem Skalenbereich von 0,80—0,350 untergebracht werden mußte. Da nun die Konzentrationen colorimetrisch als Farbintensitäten erscheinen, diese aber einerseits durch die Verdünnung, andererseits durch die Schichtdicke der Küvetten bestimmt werden, mußte durch geeignete Abstimmung dieser beiden Faktoren aufeinander die Unterbringung in dem gegebenen Skalenbereich ermöglicht werden.

Nun muß eine colorimetrische Methode, wenn sie Ersatz einer konventionellen gravimetrischen sein soll, von den für diese vorgeschriebenen Einwaagen und Lösungsmengen ausgehen, z. B. also hier für wasserlösliches P_2O_5 von 20 g Substanz auf 1000 ml Wasser. Die Ausgangslösung muß also von gleicher Konzentration sein, um dann erst für die colorimetrische Messung auf ein zugleich notwendiges wie zulässiges Maß herab verdünnt zu werden; denn der bei fortschreitender Verdünnung fortschreitende mittlere Abmessungsfehler darf nicht so groß werden, daß er die Colorimetrierung sinnlos werden läßt. So würde also z. B. bei Verwendung der 100 ml-Küvetten (Schichtdicke 35 mm) der Gehaltsbereich der unverdünnten Düngemittel-Lösungen in den Skalenbereich von 1,0—2,0 Ext. fallen, also nicht mehr meßbar sein, oder die Ausgangslösung müßte auf 1 : 200000 verdünnt werden, so daß der Fehler zu groß würde. Daher wurden die 10 ml-Mikro-Flachküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm gewählt (die entsprechenden 1 ml-Küvetten sind für Serienanalysen nicht verwendbar) und mit diesen ergab sich endlich bei einer Verdünnung von 1 : 5000 (entsprechend 4 mg Substanz in 100 ml) die Unterbringungsmöglichkeit für den Bereich von 6—23% P_2O_5 in dem zulässigen Skalenbereich von 0,80—0,350 Ext. Der bei dieser Verdünnung auftretende Abmessungsfehler erwies sich als durchaus noch tragbar für die Genauigkeit des Resultats, sogar auch dann, wenn bei den höher-

prozentigen Phosphaten (Roh-, Triple-Phosphate usw.) die Verdünnung doppelt so hoch werden muß; denn die für Fehler dieser Art sehr wesentliche *Zahl* der Abpipettierungen braucht hier nicht erhöht zu werden.

Von wesentlicher Bedeutung für die Genauigkeit des Resultats ist nun die Konstanz der Spannung, d. h. der Lampenhelligkeit und der Farbtemperatur des Glühfadens. Bei der Voraussetzung eines völlig festen Kontakts entstehen Helligkeitsänderungen bei der Alterung der Lampe, bei der Entladung der Batterie bzw. bei Spannungsschwankungen im Netz. Für die notwendige große Meßgenauigkeit der gegebenen hochprozentigen Lösungen (1 Skalenstrich entspricht beim Resultat etwa 0,6% gegenüber einem erlaubten Analysenspielraum von 0,3—0,5%) mußten daher die beiden Möglichkeiten einer Stabilisierung völlig ausgenutzt werden. Die erste indirekte Möglichkeit nimmt die Spannungsänderungen als gegeben hin, reduziert aber ihre Auswirkungen durch periodische Zwischenschaltung einer Blindmessung. Dadurch wird der allmähliche und relativ gleichmäßige Spannungsabfall, der durch die Entladung der Batterie und die Alterung der Lampe bedingt wird, als Fehlerquelle ausgeschaltet, außerdem aber auch schon ein Teil der für die Sicherheit und Genauigkeit des Resultats besonders gefährlichen kleinen, also unmerklichen und dabei sprunghaft auftretenden Spannungsschwankungen. Die zweite, direkte Möglichkeit zielt auf die Stabilisierung der Stromquelle, um das Auftreten dieser unmerklichen Schwankungen möglichst vollkommen zu verhindern.

Damit war also zunächst schon die Verwendung einer Eichkurve ausgeschlossen. Es hatte sich gezeigt, daß 5 Eichkurven, an 5 aufeinander folgenden Tagen mit je 10 Werten aus 10 Eichlösungen aufgestellt, nicht etwa ungefähr aufeinander lagen, sondern im wesentlichen parallel miteinander verliefen. Abmessungsfehler waren ausgeschlossen und die Parallelität konnte auf die verschiedene Spannung des verwendeten kleinen 4 V-Akku zurückgeführt werden. Der mittlere wahrscheinliche Fehler der Kurven, bezogen auf das Resultat, war mit $\varepsilon = \pm 1{,}33\%$ keinesfalls mehr tragbar. Daher wurde unter Verzicht auf eine Eichkurve nun mit Eichlösungen gearbeitet, indem für jede Untersuchungsserie ein Blindwert festgestellt wurde. Damit waren also die Spannungsänderungen auf die Meßdauer einer Untersuchungsserie begrenzt, bei fortschreitender Verkleinerung der Serie mußte notwendigerweise der wahrscheinliche Fehler immer geringer werden, und es ergab sich endlich, daß bei Zwischenschaltung einer Blindmessung nach je 10—12 Untersuchungslösungen (also etwa alle 20 min) eine ausgezeichnete Genauigkeit erzielt werden kann, wenn auch eine ausreichend konstante Stromquelle benutzt wird. Diese Konstanz muß nun so groß sein bzw. dürfen die unmerklichen sprunghaften Schwankungen nur so gering sein, daß sie möglichst vollkommen von dem im Meßgerät eingebauten Konstant-Transformator

aufgefangen werden können (Reduktion auf 20%). Da es nun bekanntlich kein Gerät gibt, dessen Zwischenschaltung zwischen Stromquelle und Meßgerät eine totale Spannungskonstanz gewährleistet, sind folgende Wege gangbar:

a) Bei verhältismäßig konstanter Spannung in der Leitung Zwischenschaltung eines magnetischen Spannungsreglers, der bei 220 V Spannungsschwankungen von $\pm$ 15% auf $\pm$ 1% (Siemens) bzw. $\pm$ 0,5% (Lange) reduziert. Anschluß also an das Netz. Für Werke mit eigener Stromerzeugung und für Stadtstrom selten ausreichend bzw. nur zu bestimmten Tageszeiten.

b) Anschluß an einen Blei-Akku mit möglichst hoher Ah-Zahl (über 130). Die Konstanz während des geraden Teils der Entladungskurve ist dann ausreichend groß, wenn eine möglichst ständige Stromentnahme erfolgt und eine Aufladung im Abstand von einigen Tagen, um der Gefahr einer Sulfatierung zu begegnen. Die hohe Ah-Zahl dient also nur der Erhöhung der Konstanz, kann aber nicht für den Betrieb voll ausgenutzt werden. Sehr gut haben sich bewährt 6 parallel geschaltete Zellen aus einer Batterie für Elektrofahrzeuge. Dieser Weg wäre also nur dann zu empfehlen, wenn Serienuntersuchungen während der ganzen Arbeitszeit gemacht werden.

c) Anschluß an eine Nickeleisen-Batterie mit möglichst hoher Ah-Zahl (über 130). Die Konstanz während des geraden Teils der Entladungskurve ist nicht ganz so gut wie bei einem Blei-Akku, indessen sind diese Edison-Batterien gegen ganz unregelmäßige Stromentnahme resistent und erfordern eine Aufladung erst bei dem starken Abfall der Entladungskurve; die hohe Ah-Zahl kann also auch für den Betrieb voll ausgenutzt werden. Sehr gut haben sich auch hier bewährt 6 parallel geschaltete Zellen aus einer Batterie für Elektrofahrzeuge. Dieser Weg ist also bei einer nur zeitweiligen Messung zu empfehlen.

d) Für ständige wie auch nur zeitweilige Stromentnahme hat sich am besten bewährt eine Bleibatterie für Fernsprech- und Signalanlagen mit positiven Großoberflächenplatten (z. B. Type 2HO4 der Akkumulatorenfabrik Hoppecke/Westf., 4 V 60 Gr. 48 Ah). Die besondere Konstanz der Entladungskurve auch bei längeren Unterbrechungen kann noch dadurch erhöht werden, daß nach jedesmaliger Abschaltung des Meßgeräts die Batterie durch einen Gleichrichter vom Netz her wieder aufgeladen wird. Für die Messung wird daher immer nur der erste Teil der Entladungskurve benutzt, der besonders gleichmäßig ist, und damit ist auch die geringe Ah-Zahl zu rechtfertigen.

II. Ausführung der Phosphatbestimmung. Reagenzien.

Ammoniummolybdatlösung: 500 g Ammoniummolybdat p.a. werden in 5 l 10 n Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung wird auf 10 l aufgefüllt und in eine dunkle

Standflasche filtriert. Sie muß mindestens 8 Tage vor Gebrauch angesetzt werden. Dunkel und kühl aufbewahrt ist sie sehr lange haltbar.

Reduktionslösung: 15 g Monomethyl-p-amidophenolsulfat („Photorex" von Merck), 50 g Natriumsulfit rein trocken und 1500 g Natriumbisulfit reinst werden zu 10 l Wasser gelöst und die Lösung wird in eine dunkle Standflasche filtriert. Dunkel und kühl aufbewahrt hält sie sich sehr lange.

Acetatlösung 3400 g kristallines Natriumacetat chemisch rein werden mit Wasser zu 10 l aufgelöst und filtriert.

Eichlösung: 1,9167 g primäres Kaliumphosphat nach Sörensen, einige Stunden im Trockenschrank bei 90° getrocknet, werden zu 1000 ml in Wasser gelöst. Um die Lösung haltbar zu machen, wird sie nach Zusatz einiger Tropfen Chloroform in einer dunklen Flasche aufbewahrt. 1 ml entspricht 1 mg P_2O_5. Zum Gebrauch wird die Lösung 1 : 10 verdünnt und gravimetrisch genauestens auf den P_2O_5-Gehalt geprüft. Dieser wird dann bei der Berechnung des Faktors benutzt.

α) *Arbeitsvorschrift.*

Vorbereitung der Analysenlösungen. Das colorimetrische Verfahren ersetzt nur den zweiten Teil des Analysenganges der Gravimetrie, die Trennung der Gruppen, das Ausfällen, Filtrieren, Glühen, Wägen. Der erste Teil dagegen, also Einwaage und Ausschüttelung mit spezifischen Lösungsmitteln und Lösungsmengen, muß beibehalten werden, da das Verfahren den Konventionsvorschriften folgen muß. Die Methode besteht also in der Colorimetrierung des verdünnten Filtrats der Ausgangslösung.

Entsprechend den für die einzelnen Düngemittel vorgeschriebenen verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösungen muß die Verdünnung des Filtrats modifiziert werden, während die Art des Lösungsmittels gleichgültig ist. So empfiehlt sich als allgemeine Regel — um Irrtümer und auch Abmessungsfehler möglichst auszuschalten —, vom Filtrat der Ausgangslösung soviel zu entnehmen, wie 1 g Substanz entspricht, und diese Menge dann auf 1000 ml zu verdünnen. Außerdem erhält man dann P_2O_5-Konzentrationen, für die man auf der letzten Verdünnungsstufe die gleichen Mengen Reaktionsmittel und das gleiche Rechenschema verwenden kann. Die folgenden Beispiele werden das deutlich machen:

Superphosphat, Gesamt-P_2O_5		Superphosphat, Citratlösl. P_2O_5
5 g Einwaage in	250 ml	1 g → 250 ml
davon	50 ml = 1 g	100 ml = 0,4 g
verdünnt auf.	1000 ml = 1 g	400 ml = 0,4 g
davon	4 ml = 4 mg	4 ml = 4 mg
mit Reagenzien und Wasser auf	100 ml = 4 mg	100 ml = 4 mg

Glühphosphat, Citratlösl. P_2O_5	Thomasmehl, Citronensäurelösl. P_2O_5
2,5 g → 250 ml	5 g → 500 ml
50 ml = 1 g	100 ml = 1 g
1000 ml = 1 g	1000 ml = 1 g
4 ml = 4 mg	4 ml = 4 mg
100 ml = 4 mg	100 ml = 4 mg

Amsupka (7—11%): Vom Filtrat der Ausgangslösung wird die doppelte Menge wie bei Superphosphat abgenommen, die für die Reaktionsfärbung abgemessenen 4 ml entsprechen dann also 8 mg Substanz, das Resultat wird also durch 2 dividiert.

Triplephosphat (35—45%), Rohphosphat (30—40%): Vom Filtrat der Ausgangslösung wird die halbe Menge wie bei Superphosphat abgenommen, die für die Reaktionsfärbung abgemessenen 4 ml entsprechen dann also 2 mg Substanz, das Resultat wird daher mit 2 multipliziert.

Anfärben der Lösungen. Die zuletzt von den 1000 ml abpipettierten 4 ml werden in einem 100 ml-Meßkolben mit etwa 30 ml Wasser versetzt. Man schüttelt einmal kurz um, fügt 5 ml Ammoniummolybdatlösung hinzu und schüttelt wieder kurz um. Nach genau 15 min werden 5 ml Reduktionslösung dazugegeben und wieder wird 1 mal kurz umgeschüttelt. Nach weiteren 30 min wird dann die Färbung durch Zugabe von 20 ml Acetatlösung so stabilisiert, daß sie nun bei kühler, dunkler Aufbewahrung der Kolben 6—7 Std stabil bleibt. Die Messung kann nun sofort oder auch später beginnen*.

Gleichzeitig mit jeder Serie Untersuchungslösungen wird nun in der gleichen Weise eine Blindlösung angesetzt, für die aber aus Zweckmäßigkeitsgründen 8 ml = 0,8 mg P_2O_5 aus einer Eichlösung abpipettiert werden, die in 1 ml 0,1 mg P_2O_5 enthält.

Eichung des Colorimeters. Vor der Einschaltung des Stroms muß der Zeiger des Galvanometers auf 0 stehen. Nach der Anschaltung und 10 min langem Einbrennen der Lampe (diese Zeit ist notwendig, um die nach jeder Unterbrechung der Entladung auftretende neue Spitze der Entladungskurve für die Messung zu umgehen) wird dann die Zeigerstellung auf 0 und 100%ige Absorption reguliert, bis sie konstant bleibt. Diese Eichung erfolgt mit Wasser gegen Wasser in beiden 10-ml-Mikro-Flachküvetten. Wenn eine größere Zahl von Untersuchungen beabsichtigt ist, müssen schon bei der Eichung Wärmeschutzfilter eingesetzt werden; der Meßbereich wird dadurch nur unwesentlich verschoben.

Eine Eichung auf 0 und 100% mit hellster gegen hellste Lösung (10% P_2O_5) ergab für 10—25% P_2O_5 den Skalenbereich von 0—0,229 Ext., würde also eine Berechnung erst von 0,150 Ext. = 20% P_2O_5 an und damit eine Messung höchstprozentiger Phosphate ohne besondere Verdünnung erlauben. Andererseits ergibt eine Einstellung auf 0 und 100% mit Wasser gegen dunkelste Lösung (25% P_2O_5) für 10—25% P_2O_5 einen Skalenbereich von 0,320—2,0 Ext., mit dieser Eichung könnten also Phosphate mit 5—11% P_2O_5 ohne besondere Verdünnung gemessen werden. Indessen ist hier eine ständige Korrektur der 100%-Stellung mit einer dritten Küvette notwendig, außerdem aber führt die gleichzeitige Verwendung verschiedener Einstellungen und also Wertigkeiten der Skala leicht zu Irrtümern, während durch die besondere Verdünnung bei den niedrigprozentigen Phosphaten überhaupt kein Fehler, bei den höchstprozentigen nur ein ganz unerheblicher Fehler (0,07%, siehe unten) entsteht.

Messung der Lösungen. Bei brennender Lampe wird die rechte Küvette herausgehoben, das Wasser ausgegossen, die Küvette 2 mal mit der angefärbten Eichlösung ausgespült und dann mit dieser gefüllt. Zweckmäßig ist es, die Küvette nach jeder Entleerung mit der Öffnung nach unten auf Filtrierpapier zu drücken, um zu vermeiden, daß Tropfen außen an der Wandung herunterlaufen; denn für die Messung müssen alle Seiten der Küvette völlig klar und trocken sein (Lederlappen). Dann wird die Küvette wieder eingesetzt, der Zeiger schlägt zurück und nach dem Auspendeln verdunkelt man rechts mit dem Drehknopf, bis der Zeiger

* Die Reaktionszeiten von 15 bzw. 30 min wurden endgültig deshalb gewählt, weil sie sich bei allen im Betrieb anfallenden P_2O_5-haltigen Substanzen und bei verschiedenen Raumtemperaturen gleichmäßig bewährt haben. So kann z. B. bei der üblichen Düngemittel-Untersuchung die Reduktionslösung auch sofort nach der Molybdatlösung zugegeben werden und die Stabilisierung kann schon nach weiteren 15 min vorgenommen werden, ohne dadurch eine Veränderung des Resultats zu bewirken. Indessen soll eine betriebliche Methode möglichst wenig differenziert sein; und wenn man in Serien von z. B. 30 Lösungen arbeitet, sind außerdem die längeren Reaktionszeiten voll ausgenutzt, bedeuten also nicht einmal einen Verlust an absoluter Zeit.

still steht, reguliert auch eventuell mit dem Drehwiderstand die Zeigerstellung auf 100%. Dann entdunkelt man und liest nach dem Stillstand des Zeigers den ersten Extinktionswert ab, wobei man die dritte Dezimale schätzt. Dies wiederholt man noch mindestens 2mal, erfahrungsgemäß sind vom zweiten Male an die Zeigerstellungen auf 100% und also auch die Extinktionswerte konstant. Bei 3 aufeinanderfolgenden Ablesungen des gleichen Wertes kann dieser als gesichert angesehen und benutzt werden. Die Null-Stellung braucht nicht kontrolliert zu werden, da sie nicht abhängig von der Helligkeit und also konstant ist.

Dann wird die Kuvette mit der angefärbten Eichlösung herausgenommen, entleert, 2mal mit der ersten Untersuchungslösung ausgespült, dann mit dieser gefüllt, klargerieben, eingesetzt und gemessen usw. Bei konstanter Spannung, wenn also kaum reguliert werden muß, dauert die gesamte Colorimetrierung einer Lösung etwa 2 min.

Berechnung des P_2O_5-Gehalts. Die Berechnung erfolgt aus dem Extinktionswert der vor der Untersuchungsserie gemessenen Eichlösung. (Daher empfiehlt sich eine abermalige Messung dieses wichtigen Blindwertes auch am Ende der Untersuchungsserie.) Wenn also die angefärbte Eichlösung, die in 100 ml 800 μg P_2O_5 enthält, einen Extinktionswert von z. B. 0,300 zeigt, dann würde der P_2O_5-Gehalt einer Untersuchungslösung mit dem Meßwert von 0,320 Ext. nach der Gleichung $x = \frac{320 \cdot 800}{300} = 856{,}52\ \mu g$ bereehnet werden. Da nun die Untersuchungslösung 4 ml = 4 mg Substanz erhält, wären also in 1 mg Substanz 856,52 : 4 = 213,36 μg = 21,34% P_2O_5 enthalten. Gekürzt würde also die Gleichung lauten: $x = \frac{320 \cdot 200}{300}$ = 213,36 μg, und es ist daher für die Berechnung am einfachsten, den P_2O_5-Gehalt der Eichlösung immer mit 200 μg einzusetzen, ihn durch den Extinktionswert (z. B. 0,300) zu dividieren und diesen Quotienten (hier 0,667) als Faktor zu verwenden, mit dem nun alle Extinktionswerte der Untersuchungsserie einfach multipliziert werden, um dann, durch 10 dividiert, direkt den Prozentgehalt P_2O_5 zu ergeben.

III. Vergleich der colorimetrischen mit der gravimetrischen Methode.

Analysenergebnisse. Insgesamt wurden 210 Auszüge von Düngemitteln und einigen anderen P_2O_5-haltigen Substanzen gleichzeitig gravimetrisch und colorimetrisch analysiert, und zwar wurde nicht eine begrenzte Auswahl getroffen, sondern im Gegenteil ohne Rücksicht auf Zusammensetzung, Gehalt und Lösungsform möglichst jede überhaupt nur anfallende Probe untersucht. Wenn also auch die überwiegende Menge dieser vergleichenden Untersuchungen durch die Düngemittel gestellt wird (Super- und Borsuperphosphat, Palatia-Glühphosphat, Amsupka, Thomasmehl, Nitrophoska) so wurden doch gerade zur weiteren Prüfung der Methode, auch bei extremen Gehalten, außerdem untersucht: Dinatriumphosphat, Rohphosphat, Triplephosphat, Sodaschlamm, Aluminiumphosphat-Schmelzen, Futterkalk, Borschlamm, Gipsschlamm, Phosphatschmelzen (wl.). Der Untersuchungsbereich lag daher zwischen 0,38 und 52,61 P_2O_5.

Die mittlere Abweichung der colorimetrischen von der gravimetrischen Analyse betrug ½—¼ des konventionellen Lieferungs- und Analysen-

spielraums (vgl. Tabelle), auch die höchste Abweichung des Einzelfalles erreichte nicht die zulässige Latitüdengrenze.

Von den 210 Untersuchungen stammen 167 von Auszügen aus dem Betrieb und 43 von solchen der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Speyer. Diese wurden deshalb mitherangezogen, weil damit die Gelegenheit gegeben war, die Prüfung der Methode auch auf die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure (Thomasmehl) auszudehnen. Für das freundliche Entgegenkommen der Anstalt sei auch an dieser Stelle noch einmal besonders gedankt.

Tabelle 1.

	Zahl der Analysen	Zahl der Abweichung		Höhe der Abweichung %		Mittel der Abweichung %	Liefer. Spielr.
		+	—	+	—	±	±
SP Gesamtlösl. . . .	27	14	13	0,13	0,15	0,14	
SP Citratlösl.	37	10	27	0,09	0,19	0,16	
SP Wasserlösl.. . . .	41	25	16	0,11	0,19	0,14	0,50
Palatia-Glühph. . . .	28	15	13	0,11	0,20	0,15	0,30
Thomasmehl.	43	19	24	0,10	0,16	0,13	0,30
Extrem hohe Werte .	20	6	14	0,25	0,21	0,22	(1—1,25)
Extrem niedrige Werte	14	5	9	0,10	0,16	0,14	

Außer dem Verhältnis von mittlerer Abweichung zum konventionellen Spielraum ergibt sich aus der Tabelle noch folgendes:

Die verhältnismäßig höhere Abweichung der extrem hohen Werte (meist Triple- und Rohphosphate) von den gravimetrischen Ergebnissen erklärt sich dadurch, daß hier die Abweichung des gemessenen Wertes sich bei der Berechnung verdoppelt, weil entsprechend der Arbeitsvorschrift die Konzentration für die Messung nur halb so stark sein kann. Indessen ist auch die Latitüde hier bedeutend größer.

Sofern man überhaupt aus der geringen Gesamtzahl weitere Schlüsse ziehen kann würde auffallen, daß die *Zahl* der Abweichungen nach oben oder unten von den gravimetrischen Werten bei den einzelnen Lösungsformen verschieden zu sein scheint. Außerdem scheint die *Höhe* der mittleren Abweichung nach unten gewöhnlich größer zu sein als nach oben.

Zusammenfassend ergibt sich also aus dieser vergleichenden Prüfung, daß die vorliegende colorimetrische Methode bezüglich des gestatteten Spielraums Werte von vollkommen ausreichender Genauigkeit liefert und daß diese Werte wohl mit größerer Wahrscheinlichkeit etwas niedriger liegen als die gravimetrischen Ergebnisse (2. Dezimale).

Fehlermöglichkeiten. Colorimetrierte Parallelbestimmungen aus einer Ausgangslösung stimmen meist vollkommen überein, gravimetrische Analysen aus ebenfalls einer Ausgangslösung dagegen selten. Diese immer wieder festgestellte Tatsache illustriert deutlich die einfache Überlegung, daß bei der Durchführung des colorimetrischen Verfahrens schon wegen

seiner Unkompliziertheit weniger Fehlermöglichkeiten besonders auf der subjektiven Seite auftreten können als bei dem gravimetrischen Analysengang. Abgesehen also von Fehlern, die aus der Nichtbefolgung der Arbeitsvorschrift entstehen (Spannungsschwankungen, ungenügende Durchmischung der Lösungen, Veränderung der Reaktionszeit von 15 min, Unsauberkeit der Küvetten usw.) resultieren sie im wesentlichen aus ungenauer Abmessung. Diese Fehler brauchen nicht subjektiver Art zu sein, sie können oft auch aus der ungenügenden Eichung der Pipetten und Meßkolben abgeleitet werden. Alle diese Fehler sind aber nicht spezifisch für colorimetrische Arbeiten, sie wirken sich hier nur teilweise stärker aus als in der Gravimetrie, so daß bei Voraussetzung eines mindestens ebenso sauberen Arbeitens vor allem die Kürze und Unkompliziertheit der Methode an sich die Fehlermöglichkeiten einschränkt und die große Genauigkeit erzielen läßt.

Die dem Analytiker zunächst unsympathische Notwendigkeit, die 3. Dezimale der Extinktionsskala (entsprechend etwa der halben 2. Dezimale des Resultats) schätzen zu müssen, kann ohne weiteres durch Anschaltung eines Spiegelreflexgalvanometers mit erhöhter Empfindlichkeit, das als Vergrößerungsglas wirkt, behoben werden. Sie bedeutet also nicht eine Ungenauigkeit der Methode sondern eine ungenügende Skaleneinteilung. Durch die Verlegung des Meßbereichs in den Skalenbereich, in dem eine solche Schätzung aber durchaus sicher ist, würde eine solche Fehlermöglichkeit ausgeschlossen.

Die Zuverlässigkeit des colorimetrischen Verfahrens, die ebenso wichtig ist wie seine Genauigkeit, ist durch die zahlreichen eingebauten Sicherungen — gravimetrisch geprüfte Eichlösung, Verzicht auf eine Eichkurve, Blindmessungen in kurzen Perioden, ständige Regulierung des Zeigers auf 100%, Verwendung einer Großoberflächenbatterie usw. — wohl ausreichend gewährleistet. Bei der Untersuchung der oben bezeichneten phosphathaltigen Substanzen und bei der starken Verdünnung ergaben weder die anderen Bestandteile (z. B. Eisen, Kieselsäure, Sulfide, Schwefelwasserstoff) noch das Lösungsmittel (z. B. schwefelsaure Lösung) eine feststellbare Beeinflussung des Meßergebnisses.

Zeit. Wenn die prinzipiell größere Genauigkeit der Gravimetrie ein Vorteil ist, den die Betriebsanalyse bei der relativ großen zulässigen Latitüde von $\pm$ 0,3 bis 0,5% nicht ausnutzen kann, so ist der große Zeitverbrauch des gravimetrischen Analysenganges ein sehr wichtiger Nachteil für Betriebsanalysen. Von der Abmessung des Filtrats an dauert eine einzige P_2O_5-Analyse in Düngemitteln nach den Verbandsvorschriften 5—6 Std, in Rohphosphaten 12 Std, colorimetrisch dagegen 1 Std. Diese Zeiten sind nicht Arbeitszeiten sondern absolute Zeiten, deren Dauer durch die Notwendigkeit eines langen Absitzenlassens nach der Fällung und ähnliche tote Zeiten bzw. beim colorimetrischen Verfahren durch die

Dauer der Anfärbezeit (45 min) bedingt ist. Indessen spielt doch diese absolute Zeit für die Produktionskontrollen wie auch während der Verkaufskampagne die größte Rolle. Für die Arbeitszeiten dagegen ist die Colorimetrierung nicht nur wegen der kurzen Zeitdauer des gesamten Verfahrens ein Vorteil, sondern auch wegen der kurzen Dauer der Messung und wegen der Stabilität der Färbung; diese beiden Faktoren ermöglichen die vollkommene Ausnutzung einer gegebenen Zeitspanne, z. B. eines Arbeitstages.

Zusammenfassung.

Für die Serienuntersuchung hochprozentiger Substanzen, vor allem von Düngemitteln (7—25% P_2O_5), wird ein colorimetrisches Verfahren entwickelt, das bei Benutzung der Molybdänblau-Reaktion und des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange als Schnellmethode geeignet ist und dabei eine ausreichende Genauigkeit besitzt (Abweichung von der gravimetrischen Konventionsmethode $\pm$ 0,15% bei einem zulässigen Analysenspielraum von $\pm$ 0,30—0,50%). Eine ausführliche Arbeitsvorschrift wird gegeben, die alle für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit einer solchen Colorimetrierung notwendigen Sicherungen umfaßt, also auch die Konstanz der Stromquelle. Die colorimetrischen Analysenergebnisse werden mit den gravimetrischen verglichen, Fehlermöglichkeiten und der Zeitfaktor behandelt.

Literatur.

[1] Zinzadze, Sch. R.: Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkde. A **16**, 129 (1930); vgl. diese Z. **82**, 383 (1930). — [2] Scheel, K. C.: Diese Z. **105**, 256 (1936). — [3] Popp, W., u. H. Westerhoff: Bodenkde. u. Pflanzenern. **4**, 19, (1937); vgl. diese Z. **115**, 16 (1938/39).

Dr. G. H. Veltman, Speyer/Rhein, Schützenstraße 1.

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Universität Szeged (Ungarn).

Gewichts- und maßanalytische Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen.

Von

D. Köszegi und I. Barcsay.

(Eingegangen am 22. Februar 1952.)

Über die Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen sind in der Ungarischen Chemischen Zeitschrift unlängst zwei Arbeiten erschienen. Z. Szabó und S. Orsós berichten „Über die Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels“ [1], L. Szekeres, Gy. Fóti und E. Pályi über die „Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen“ [2].

Nach Szabó und Orsós werden 0,1—0,2 g Substanz mit 20 ml konz. Salpetersäure und 2 g Kaliumchlorat bei Wasserbadtemperatur zerstört. Szekeres u. Mitarb. zerstören im Kjeldahl-Kölbchen 0,15—0,25 g Substanz mit 15 ml Salpetersäure (D 1,4), hierauf mit Salzsäure und 2 g Kaliumdichromat, wobei sie die Lösung auf Syrupdicke konzentrieren. Das überschüssige Dichromat wird reduziert. Das dem Schwefelgehalt entsprechende Sulfat wird bei beiden Methoden als Bariumsulfat bestimmt. Da bei der zweiten Methode das Bariumsulfat von der adsorbierten Chrom(III)-Verbindung grünlich erscheint, soll der Niederschlag bis zum Verschwinden der grünlichen Farbe mit Essigsäure gewaschen werden.

Beide Veröffentlichungen geben eine kurze Übersicht der in der analytischen Literatur angegebenen Schwefelbestimmungsverfahren und stellen fest, daß die allgemein gebräuchliche Methode nach Carius noch immer die zuverlässigste, ihre Ausführung aber mit apparativen Schwierigkeiten verbunden sei.

Auf die Wiederholung der Übersicht der bisher bekannten Methoden möchten wir hier verzichten, bloß die Tatsache hervorheben, daß der Gebrauch von Bombenröhren bei vielen Analytikern Bedenken hervorruft. An einigen konkreten Beispielen sei darauf hingewiesen, daß die Methode von Carius nicht ganz allgemein anwendbar und nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar ist.

Hans Meyer erwähnt in seinem Werk „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", daß zum Aufschluß gewisser Sulfosäuren (Phenanthrensulfosäuren) selbst eine 12—20stündige Aufschlußdauer bei 300° nicht ausreicht. In solchem Falle ist es angezeigt, den salpetersauren Aufschlußvorgang mit einem Oxydations-Schmelzverfahren zu verbinden. Von Ichthyol z. B. verdampft man 0,5 g Substanz dreimal mit je 10 ml rauchender Salpetersäure zur Trockne und schmelzt den Rückstand mit 5 g des Soda-Salpetergemisches (4:3).

Im Falle der aliphatischen Sulfosäuren oder bei solchen Verbindungen, die bei der Oxydation die schwer angreifbare Methansulfosäure liefern (wie z. B. der Phenylcarbithionsäureester) oder bei Verbindungen, die die SCH_3-Gruppe bereits enthalten, soll das Carius-Verfahren ebenfalls mit einer der Schmelzaufschlußmethoden kombiniert werden. Auch bei Sulfonen kann die Methode von Carius versagen. Die Thiophen-Derivate geben zu Explosionen Anlaß, der Aufschluß der Thioharnstoffe stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten[3].

Nach Kochs[4] ist die Schwefelbestimmung nach Carius in Eiweißstoffen nicht ausführbar; bei niederer Temperatur ist der Aufschluß unvollständig, bei gesteigerter Temperatur hingegen zerspringen die Röhren gewöhnlich.

Mit den Schmelzverfahren wird zwar die vollständige Verbrennung erreicht, doch kommt es manchmal zur Verpuffung des Substanzgemenges.

Außerdem konnten von uns auch Verluste infolge Verflüchtigung der Substanz (Sulfonal) festgestellt werden.

Es war also angezeigt, nach einem guten, leicht ausführbaren nassen Verfahren zu suchen. Wir beschäftigten uns schon lange mit der Ausarbeitung eines derartigen Verfahrens; die Versuche wurden gleichzeitig mit jenen von Szabó-Orsós und Szekeres ausgeführt und wir glauben, daß unsere Mitteilung auch nach Erscheinen der beiden Veröffentlichungen dieser Autoren nicht ohne Interesse ist.

Unsere ursprüngliche Absicht war, auf Grund der Schwefelbestimmung ein Verfahren zur Wertbestimmung von Methylsulfonal (Trional) und anderer Sulfone auszuarbeiten. Als Oxydationsmittel dient uns Dichromat, das auch schon von anderen Analytikern als Oxydationsmittel zur Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels verwendet wurde. Messinger[5] benützte dieses energische Oxydationsmittel gelöst in 26%iger Salzsäure.

Da Methylsulfonal bei 2stündigem Erhitzen in der salzsauren Dichromatlösung nur unvollständig oxydiert wird, wurde die Oxydation bei höherer Temperatur versucht und als entsprechendes Medium konz. Phosphorsäure angewendet. Die an Kaliumdichromat kaltgesättigte Phosphorsäure läßt sich nach unserer Feststellung auf 170° erhitzen und bei dieser Temperatur vollzieht sich eine vollständige Oxydation des Schwefels in allen von uns bisher untersuchten Substanzen.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der von uns durchgeführten Analysen verschiedener organischer Schwefelverbindungen. Man erkennt, daß sich nach unserer Methode auch der Schwefelgehalt des aliphatischen Sulfonals und Trionals bestimmen läßt, deren Oxydation nach der Szabó-Orsós-Methode nicht gelingt. Nach Meinung dieser Verfasser ist der Grund ihrer Mißerfolge darin zu suchen, daß bei dem Zersetzungsvorgang Äthylsulfonsäure entsteht, „deren Äthylgruppe sich nicht abspalten läßt". Unter den von uns angegebenen Versuchsbedingungen vollzieht sich offenbar die Abspaltung.

Szekeres und seine Mitarbeiter geben in ihrer Arbeit nur die Bestimmungsergebnisse von 5 Schwefelverbindungen an, die alle andere Typen vertreten als das von uns untersuchte 3,4-Dimethoxythioanisol. Da diese Verbindung unter Anwendung unseres Arbeitsganges sich ziemlich schwer angreifbar zeigte, und daher 3 Std erhitzt werden mußte, versuchten wir auf sie die Methode von Szekeres anzuwenden. Es zeigte sich aber, daß die Methode hier vollständig versagt, denn bei der Sulfatfällung war keine Spur von Bariumsulfat zu erhalten. Wir hätten unser Verfahren auch gern an der von Hans Meyer erwähnten Phenanthrensulfosäure geprüft; in Ermangelung dieser Verbindung und des Phenanthrens als Ausgangsstoff für ihre Herstellung mußten wir aber auf den Versuch verzichten.

Unser Verfahren ist keine Schnellmethode, es ist aber ohne besondere Schwierigkeiten mit verhältnismäßig einfachen Mitteln ausführbar. Das einzige einigermaßen kostspielige Gerät ist der Apparat für die Ausführung des Oxydationsvorganges, der aus einem 100 ml-Kjeldahl-Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler besteht.

Die Schwefelbestimmung wird wie folgt ausgeführt: Man wägt in das Zersetzungskölbchen etwa 0,1 g Substanz ein und übergießt mit 10 ml der phosphorsauren Dichromatlösung*. Der Kolben wird zunächst mit dem Kühler nicht verbunden, sondern bis zum Lösen der Substanz (nötigenfalls unter vorsichtigem Erwärmen) umgeschwenkt. Manche Substanzen lösen sich bald und es tritt erst dann der mit lebhaftem Schäumen verbundene Oxydationsvorgang ein; andere Substanzen werden schon in der Kälte angegriffen. Sobald die Dichromatfarbe zum Teil ins Grüne umgeschlagen hat und die Lösung zu schäumen beginnt, setzt man den Kühler auf und erhält die Lösung mit kleiner Flamme in schwachem Sieden. Nach unserer Erfahrung wird jede schwefelhaltige Substanz in 3stündigem Sieden oxydiert; bei manchen Substanzen kommt man aber mit bedeutend kürzerer Erhitzungsdauer aus. Das überschüssige Dichromat wird größtenteils reduziert, und das dunkelgrüne Reaktionsgemenge nimmt leicht eine sirupdicke Konsistenz an. Die Rückflußkühlung hat den Zweck, das Dickflüssigwerden und das dadurch bedingte Entstehen von Pyro- und Metaphosphorsäure zu verhindern.

Nach vollendeter Oxydation wird die unter 100° abgekühlte, aber nur mäßig dickflüssige Lösung unter gelindem Erwärmen verdünnt und in ein 250 ml fassendes Becherglas übergespült. Zur Reduktion des Dichromat-Überschusses erwärmt man die Lösung nach Zugabe von 3—4 ml Alkohol bis zum Eintreten der rein tiefgrünen Farbe. Aus der auf 200 ml verdünnten Lösung wird die Schwefelsäure mit 10 ml 10%iger Bariumchlorid-Lösung in der Siedehitze gefällt und die Flüssigkeit noch 2—3 min in schwachem Sieden gehalten. Die tief grasgrüne Lösung bleibt meistens zunächst vollkommen klar, da die anwesenden Chrom(III)-sulfakomplexe die Abscheidung des Bariumsulfats bekanntlich sehr verzögern. Erst nach Verlauf einer kürzeren oder längeren Zeit trübt sich die Lösung und die Abscheidung beginnt. Das vollkommene Absitzen des äußerst feinverteilten, schwebenden Niederschlages nimmt ebenfalls längere Zeit in Anspruch. Man läßt die Fällung mindestens 12 Std, am besten über Nacht, stehen, bevor man filtriert.

Zur Filtration des feinkörnigen Niederschlages sind gehärtete Filter (Schleicher & Schüll Nr. 589[3]) anzuwenden unter schwachem Durchsaugen der Flüssigkeit und Anwendung des Platinkonus. Die etwa 200 ml betragende Flüssigkeit läßt sich verhältnismäßig rasch filtrieren und auswaschen.

Der Bariumsulfatniederschlag fällt infolge Adsorption von dreiwertigem Chrom stets unrein aus. Die adsorbierte Cr(III)-Verbindung läßt sich weder durch Auswaschen mit heißem Wasser noch mit Essigsäure entfernen. Der Niederschlag behält seinen grünen Stich. Da diese Fehlerquelle (die einige Prozente betragende Überwerte bedingen kann) keinesfalls zu vernachlässigen ist, muß der Bariumniederschlag vom Chrom befreit werden. Am besten bedient man sich der Soda-Salpeterschmelze, wodurch das Chrom in wasserlösliches Chromat und das Bariumsulfat in das schwerlösliche Carbonat übergeführt wird.

Das im Platintiegel schwach geglühte unreine Bariumsulfat wird mit 2—2,5 g wasserfreier Soda und 0,5 g Kaliumnitrat in 10—15 min aufgeschlossen. Den er-

* Sie wird aus 10 ml etwa 89%iger Phosphorsäure und 2 g Kaliumdichromat unter Erwärmen hergestellt. Die abgekühlte Lösung ist an Kaliumdichromat nahezu gesättigt.

kalteten Tiegel bringt man dann in ein 300 ml fassendes Becherglas und laugt das Schmelzgut aus dem liegenden Tiegel mit warmem Wasser aus.

Die etwas hartnäckig anhaftenden Teilchen des Bariumcarbonats sind von der Tiegelwandung mit der Gummifahne loszureiben. Man hebt den ausgespülten Tiegel aus dem Becherglas und kocht die Flüssigkeit kurze Zeit zwecks Austreiben der Kohlensäure. Dann filtriert man das Bariumcarbonat durch einen Jenaer Filtertiegel, wäscht mit ausgekochtem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt.

Tabelle 1.

Name der Verbindung	Formel	S%		Differenz
		Berechnet	Gefunden	
Methylsulfonal . . . (Trional)	$(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)C_2H_5$	26,44	26,21	−0,23
			26,28	−0,16
			26,40	−0,04
Sulfonal	$(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)_2$	28,81	28,36	−0,45
			28,87	+0,07
Diphenyldisulfid . .	$C_6H_5—S—S—C_6H_5$	29,36	29,06	−0,30
2,3,6,7-Tetramethoxy-thianthrendisulfon. .	$(CH_3O)_2C_6H_2(SO_2)_2C_6H_2(CH_3O)_2$	16,02	16,63	+0,61
Thionalid	$HS—CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$	14,77	14,68	−0,09
Raphanin	$CH_3 \cdot SO \cdot CH=CH \cdot CH_2CH_2 \cdot NCS$	36,61	35,73 (Barcsay)	−0,88
			36,90 (Kőszegi)	+0,29
			35,53 (Schmid u. Karrer)	−1,08
3,4-Dimethoxythio-anisol	$CH_3(CH_3O)_2S \cdot CH_3$	17,42	17,41	−0,01
p-p'-Diamino-diphenyldisulfid. . .	$(C_6H_4 \cdot NH_2)S_2$	25,84	26,25	+0,41
S-Benzylthiocarbamid-HCl	$C_8H_{10}N_2S \cdot HCl$	15,84	15,97	+0,13
Sulfanilsäure	$H_2N—C_6H_4SO_2OH$	18,52	18,43	−0,09
p-Aminobenzolsulfo-(4-Methyl-Thiazol)-amid (Ultraseptyl). .	$H_2NC_6H_4SO_2NH \cdot C_3HSN \cdot CH_3$	23,81	23,62	−0,19

Bei der quantitativen Gewinnung des Bariumcarbonats darf die lösende Wirkung der Kohlensäure nicht vernachlässigt werden. Sie ist aus der Lösung der Schmelze und aus dem Waschwasser auszukochen.

Statt das Bariumcarbonat auszuwägen, kann man es auch in überschüssiger 0,1 n Salzsäure lösen und den Säureüberschuß titrieren. Das gewichtsanalytische Verfahren ist genauer, die maßanalytische Ausführung ist aber auch hinreichend genau und kann in dringenden Fällen empfohlen werden.

Zusammenfassung.

Die Verfasser geben ein einfaches Verfahren an zur Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels und empfehlen die Methode an Stelle des umständlichen und nicht allgemein ausführbaren CARIUS-Verfahrens.

Sie verbrennen 0,1 g Substanz mit 2 g Kaliumdichromat in 10 ml 89%iger Phosphorsäure nach 3stündigem Erhitzen unter Rückflußkühlung, reduzieren das überschüssige Dichromat mit Alkohol und fällen die Schwefelsäure als Bariumsulfat. Das durch die adsorbierte Cr(III)-Verbindung verunreinigte Bariumsulfat wird mit Soda-Salpetergemisch aufgeschlossen, die Schmelze ausgelaugt und das chromfreie Bariumcarbonat entweder gewogen oder maßanalytisch bestimmt.

Das Verfahren wurde an mehreren Substanzen mit gutem Erfolg erprobt.

Literatur.

[1] SZABÓ ZOLTÁN u. ORSÓS SÁNDOR: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 173 (1950). — [2] SZEKERES LÁSZLÓ, FÓTI GYÖRGY u. PÁLYI ERZSÉBET: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 377 (1950). — [3] LÖWENSTAMM: Diss. Berlin 1901, 15, Anm. 3. — [4] KOCHS: Erg.-Heft z. Zentralbl. f. allg. Gesundh.-Pflege **2**, 171 (1886). — [5] MESSINGER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2914 (1888).

Prof. Dr. D. KÖSZEGI, Szeged, Dóm-tér 2/c (Ungarn).

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. FRANCISCO BERMEJO MARTINEZ: *Análisis cualitavo rápido de los cationes.* 135 Seiten. Verlag Porto y Ca. Santiago de Compostela.

Nach den Angaben des Verfassers ist der erste Teil, in dem die Ermittlung der Kationen besprochen wird, eine Wiedergabe von „Analyse rapide des cations" von CHARLOT, BÉZIER und GAUGUIN. Der zweite Teil, der die qualitative Ermittlung der Anionen erörtert, benutzt die Angaben von J. M. ODEKERKEN-HILVERSUM[1]. Durchweg wird für jeden Nachweis eine Reaktion angegeben, die sorgfältig hinsichtlich Empfindlichkeit und Störungen besprochen wird. A. GEHRING.

Ein neuartiges Prinzip der Präzisions-Colorimetrie, das — von dem meist üblichen abweichend — nicht auf einem Vergleich mit reinem Lösungsmittel als Nullwert, sondern auf der Quotientenmessung je zweier Durchlässigkeiten basiert, wird von C. F. HISKEY[2] entwickelt und zugleich der näheren (theoretischen) Prüfung unterzogen. Gegeben seien 2 Lösungen ein und derselben Substanz von unterschiedlicher Konzentration (c_2 der Probe und c_1 eines genau bekannten Standards), die beide mit Licht der gleichen Intensität und Wellenlänge bestrahlt werden.

[1] Vgl. J. M. ODEKERKEN: Diese Z. **131**, 165 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1440 (1949) (Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.).

Bedeuten nun I_2 und I_1 die Intensitäten des entsprechenden *austretenden* Lichtes, a den Absorptionskoeffizient und b die Schichtdicke der durchleuchteten Lösungen, so gilt nach an sich bekannten optischen Gesetzen für den Durchlässigkeitsquotienten $\frac{I_2}{I_1}$:

$$\frac{I_2}{I_1} = 10^{-a \cdot b \cdot c_1 (\alpha - 1)}.$$

In der Formel ist von wesentlicher Bedeutung der Wert des Exponenten $a \cdot b \cdot c_1$ $(= A_1)$, der das Maß für die Absorption der Vergleichslösung darstellt. Es kann nämlich gezeigt werden, daß bei Verwendung lichtelektrischer, linear ansprechender Colorimeter bzw. entsprechender Spektrophotometer mit wachsendem Betrag von A_1 eine namhaft gesteigerte Empfindlichkeit in den Quotienten der Durchlässigkeiten I_2/I_1 gegenüber denen der Konzentrationen c_2/c_1 erzielt werden kann, so daß bei genügend hoher Absorption des Standards Empfindlichkeitssteigerungen bis zu einer Zehnerpotenz und somit Analysengenauigkeiten der gravimetrisch-volumetrischen Methodik herausgeholt werden können. Einzelne Stör- und Fehlerquellen des Verfahrens werden durch Formeln und graphisch eingehend erläutert; in praktischer Beziehung werden Hinweise auf erforderliche (meist nur geringfügige) apparative Änderungen käuflicher Colorimetertypen gegeben.

R. Klockmann.

C. F. Hiskey, J. Rabinowitz und I. G. Young[1] machen weitere Ausführungen über die *Prinzipien der Präzisions-Colorimetrie.* Das Beersche Gesetz

$$\frac{I_2}{I_1} = 10^{-A_1(\alpha - 1)},$$

worin A_1 die Extinktion des Standards, $\alpha = \frac{c_2}{c_1}$ das Verhältnis der unbekannten zur Standardkonzentration und I_1 und I_2 die Lichtdurchlässigkeiten bei gleicher Länge der absorbierenden Schicht und gleicher Stärke der Lichtquelle bedeuten, läßt erkennen, daß mit wachsendem A_1 der Ausdruck $(\alpha - 1)$ kleiner wird, d. h. bei größeren Extinktionswerten erreicht man eine größere Genauigkeit in der Bestimmung der unbekannten Konzentration c_2. Auch durch Vergrößerung der realen Skala des Photometers auf die effektive Skala L erzielt man größere Genauigkeit. Die effektive Skala ergibt sich durch folgende Überlegung. Hat man eine Lösung der Durchlässigkeit 0,5, dann entspricht dieser auf der realen Skala auch der Punkt 0,5. Verwendet man aber zum Einstellen des Instrumentes statt des reinen Lösungsmittels die Lösung mit der Durchlässigkeit 0,5 als Standard und setzt man diese Durchlässigkeit gleich 100%, dann entspricht diesem Standard der Punkt 1 der realen Skala, und der ganze Skalenbereich von 0—1 gilt jetzt für die Durchlässigkeiten 0—0,5. Die Skalenlänge erscheint somit verdoppelt. Analog kann man die Skalenlänge auf den x-fachen Betrag erhöhen. Die maximal erreichbare Genauigkeit ist proportional der zur Verfügung stehenden Strahlungsintensität und hängt ferner davon ab, wie diese Intensität zwischen Absorption und Empfindlichkeit des Instrumentes (Photozelle, Verstärkereinrichtung u. a.) verteilt ist. Die Verfasser leiten ab, daß eine geeignete Verteilung erst eintreten kann, wenn der Wert von L größer als die Basis e der natürlichen Logarithmen ist. Eine Begrenzung für L nach oben ist etwa durch den Wert 100 gegeben. Die Verfasser untersuchen schließlich 3 Typen von in Amerika gebräuchlichen Photometern auf die erreichbare Genauigkeit.

R. Lang.

Papierchromatographie. *Die papierchromatographische Trennung von Aminosäuren mit Furanderivaten* an Stelle der üblichen Lösungsmittel untersuchen H. R.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1464 (1950) (Polytechnic Institute of Brooklyn Brooklyn, N. Y.).

Bentley und J. K. Whitehead[1]. Die wesentliche Neuerung ist darin zu erblicken, daß hier zu einem mit Wasser unbeschränkt mischbaren Medium gegriffen ist, während bislang fast ausschließlich nur partiell mischbare Flüssigkeiten Verwendung fanden. Gute Trennungen erzielen die Verfasser mit *Furfuryl-* und *Tetrahydrofurfurylalkohol* und 10—30 Vol% Wasser. Die Tüpfel sind klein, scharf, ohne große „Verwaschung" und mit den sonst üblichen durchaus vergleichbar. Der Betrag der R_f-Werte ist vom Wassergehalt abhängig, und zwar bei steigendem Gehalt in zunehmendem Sinne. Sie werden jedoch zugleich mehr und mehr auf einen schmalen Bereich zusammengedrängt, so daß Trennungen bei hohen Wassergehalten (etwa über 60%; geprüft bis 85%) nicht mehr möglich sind, zumal dann auch die Banden selbst ungünstig breit ausfallen. Der optimale Wassergehalt liegt zwischen 20 und 30%; 25% sind bei beiden genannten Lösungsmitteln für den allgemeinen Gebrauch am geeignetsten. — Der handelsübliche Tetrahydrofurfurylalkohol kann ohne weitere Reinigung Verwendung finden. Furfurylalkohol muß vor Gebrauch frisch destilliert werden, da die Leuchtkraft des chromatographischen Bildes durch gelbe Färbung des Lösungsmittels stark beeinträchtigt wird. Günstig sind Zusätze von 0,5% Harnstoff, 8 Vol% Pyridin oder 5% Brenzschleimsäure als „Stabilisatoren", da sie die Tüpfelflecken verkleinern und ihre Umrisse verschärfen. Zugleich lassen sich mit ihrer Hilfe trennungsgünstige Verschiebungen der R_f-Werte erzielen (worüber umfangreiche Tabellen im Original). — Erwähnt sei, daß Furfurylalkohol-Wasser-Gemisch auch bei der Säulenchromatographie, und zwar auf Stärkesäulen, zu guten Resultaten führen soll, insbesondere bei den Trennungen Prolin-Asparaginsäure und Phenylalanin-Alanin. Vorversuche lassen auch für die papierchromatographische Trennung von Zuckern gute Erfolge erhoffen.

R. Klockmann.

Mit der Bestimmung einiger Flavonol-3-Glucoside, und zwar von *Rutin*, *Quercitrin*[2], *Isoquercitrin*[2], *Robinin und Xanthorhamnin*, befaßt sich eine Arbeit von Th. B. Gage und S. H. Wender[3]. Binäre und ternäre Gemische dieser Farbstoffe, in Mengen von je 10—40 μg, lassen sich papierchromatographisch mit Butanol-Eisessig-Wasser (40—10—50 Vol%) quantitativ trennen. Die durch UV-Fluorescenz abgegrenzten Zonen werden ausgeschnitten und 1 Std lang mit 0,5%iger wäßriger Aluminiumchloridlösung capillar ausgezogen. Ein diesem Spezialzweck dienendes Sondergerät in Form einer Glasglocke ist im Original ausführlich beschrieben und abgebildet. Die relativ stabilen $AlCl_3$-Flavonol-Komplexe lassen sich alsdann mit vorzüglicher Genauigkeit (98—101%) colorimetrisch oder absorptiometrisch bestimmen. Zur Ausschaltung von Fehlerquellen wird ein in gleicher Weise behandelter, farbstofffreier Blindstreifen als Nullwert mitspektrometriert.

In mehreren Arbeiten behandeln R. Munier und M. Macheboeuf[4] die *Mikrochromatographie von Alkaloiden und verschiedenen biologischen Stickstoffbasen*. Nachdem in der ersten Mitteilung die Grundlagen und die allgemeine Methodik beschrieben sind, wenden sich die Verfasser neuerdings[5] gewissen Mängeln der zuerst

[1] Nature **164**, 182 (1949).

[2] Die Originalarbeit schreibt durchgehend „quer*citin*" und „isoquer*citin*. Da es sich jedoch um die Glucoside von Flavonolen handelt, müssen zweifellos „Quer*citrin*" und „Isoquer*citrin*" (nicht die Aglykone Quer*cetin* bzw. Isoquer*cetin*) gemeint sein.

[3] Analytic. Chem. **22**, 708 (1950). (University of Oklahoma, Norman, Okla.)

[4] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1144 (1949); durch Chemical Abstracts **44**, 10259 (1950).

[5] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **32**, 192 (1950); vgl. hierzu auch Compt. rend. **230**, 1177 (1950).

geübten Verfahrensweise zu, von denen der folgende als der wichtigste erscheint: Wendet man zum Entwickeln des Chromatogrammes neutrale Lösungsmittel an, so erhält man in der Mehrzahl der Fälle verwaschene, langgezogene und hierdurch auch sich überdeckende Flecken. Die einzige Ausnahme hinsichtlich dieses unerwünschten Verhaltens bilden entweder sehr starke oder aber sehr schwache Basen, nämlich solche, deren Dissoziationskonstante (K) größer als 10^{-3} oder kleiner als 10^{-10} ist. Für Basen mit K-Werten innerhalb des genannten Bereiches erweisen sich geringe Zusätze einer Säure von jeweils bestimmter Stärke als vorteilhaft, da durch sie Verwaschungen und Überlappungen zum Verschwinden gebracht werden können. Dabei muß aber sowohl eine zu starke als auch eine zu schwache Ansäuerung vermieden werden, erstere zur Hintanhaltung einer allzustarken Steigerung der R_f-Werte und, daraus resultierend, eines unerwünschten Zusammendrängens der Flecken an der Waschmittelfront, letztere, weil sonst die störenden Deformations- und Auslauferscheinungen der Tüpfel nicht genügend unterdrückt würden. Als generelle Richtlinie gilt, die Ansäuerung auf dem Minimum zu halten, wo Deformierungen und Überlagerungen der Tüpfel gerade noch verhindert werden. Zur richtigen Auswahl der Zusatzsäure ist dabei zu beachten, daß mit steigendem Unterschied der K-Werte von zu bestimmender Base und Zusatzsäure ausgleichshalber wachsende Säure*konzentrationen* in der Lösungsmittelphase erforderlich sind. Optimal sind also solche Zusatzsäuren, deren K-Werte dem des Alkaloids oder der Base benachbart liegen. Für Alkaloide mit K-Werten von 10^{-3} bis 10^{-7} existiert eine genügende Auswahl gleichstarker organischer Säuren; für Alkaloide mit Konstanten von 10^{-7} bis 10^{-9} fehlen jedoch gängige Säuren von geeignetem K. Hier sind zur Erzielung einwandfrei runder Tüpfel notgedrungen Säurezusätze erhöhter Konzentration erforderlich, womit eine erschwerte Trennbarkeit infolge Zusammendrängens der R_f-Werte nach 1 hin in Kauf genommen werden muß. — Ferner sind grundsätzlich Säuren zu vermeiden, deren Verteilungskoeffizient zwischen lösender Phase und Wasser allzusehr zugunsten des Lösungsmittels gelegen ist, sowie endlich solche, die, wie Wein-, Citronen-, Oxalsäure und Mineralsäuren, zu Entmischungsphänomenen — Bildung zweier oder dreier getrennter Lösungsmittelzonen — führen. — *Scopolamin*, *Atropin* und *Hyoscyamin*, deren Dissoziationskonstante etwa 10^{-5} beträgt, lassen sich gut durch ein Butanol-Essigsäure-Wasser-Gemisch (100 : 14 Vol.-Teile + Wasser zur Sättigung) trennen. *Morphin, Codein und Thebain*, deren K-Werte etwas niedriger — bei 10^{-6} und 10^{-7} — liegen, mittels eines ähnlichen, nur etwas essigsäurereicheren Gemisches (30 Vol.-Teile). Zum Nachweis dienen[3], neben der Prüfung des Chromatogramms im UV-Licht, die Einwirkung von Joddampf, Jodat-Jodid (für *Berberin*), Wismutoxynitrat-Jodid bzw. Platin(IV)-chlorid-Jodid (für *Yohimbin, Trigonellin, Theobromin, Theophyllin, Nicotinsäure und Betain*). Für *Cholin* wird Phosphormolybdän-Essigsäure + Zinn(II)-chlorid empfohlen. Die einzelnen Analysenfälle werden, besonders auch vom theoretischen Blickpunkt aus, ausführlich erörtert.

R. Klockmann.

Die große Tendenz der Beryllium-Ionen zur Bildung des beständigen Berylliumfluoridkomplexes benutzen F. Feigl und A. Schaeffer[1], einerseits um mit Berylliumnitrat unlösliche Fluoride in Lösung zu bringen, andererseits um Berylliumsilicate sowie metallisches Beryllium durch Schmelzen oder Sintern mit Kaliumbifluorid in Kaliumfluoroberyllate zu überführen. Dadurch wird eine wesentliche Vereinfachung der gravimetrischen Analyse von Flußspat und Kryolith

[1] Analytic. Chemistry **23**, 351 (1951). (Labor. da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, u. Labor. Quimico da Escola Tecnica do Exercito, Ministerio da Guerra, Rio de Janeiro, Brasilien.)

erzielt. Die Bildung des BF_4-Komplexes ermöglicht außerdem den Nachweis von Phosphat, Molybdat, Wolframat, Eisen, Titan in Gegenwart eines Überschusses von Fluoriden und den Nachweis von Beryllium in Mineralien, Erzen und Legierungen. Es ist bemerkenswert, daß die Farbreaktion von Beryllium mit Chinalizarin auch in Lösungen von Kaliumfluoroberyllat stattfindet. Nach dem Sintern mit Kaliumbifluorid hat man in Verbindung mit der Chinalizarinreaktion also einen empfindlichen und spezifischen Nachweis für Beryllium.

Bestimmung von Calcium in Flußspat: 0,1—0,2 g des feingepulverten Materials werden 30 min mit 0,1 n Essigsäure auf dem Wasserbad erhitzt und filtriert; die im Filtrat durch Fällung mit Ammoniumoxalat bestimmte Calciummenge ergibt den sogenannten säurelöslichen Anteil. Der Rückstand wird auf dem Filter getrocknet, geglüht, dann mit 5—10 ml 2 n Salzsäure, 50 ml Wasser und 1—2 g Berylliumnitrat behandelt. Man erhitzt 10 min, etwa verbleibender Rückstand wird abfiltriert, getrocknet und geglüht (unlöslicher Rückstand). Das Filtrat enthält nun das gesamte an Fluor gebundene Calcium, das wie üblich aus essigsaurer Lösung als Oxalat gefällt wird. Die dem Calciumwert äquivalente Menge Fluor entspricht dem Fluorgehalt des zu untersuchenden Materials. An Stelle des Auswägens als Calciumoxalat oder der Titration desselben mit Kaliumpermanganatlösung kann man das Calciumoxalat abfiltrieren, mit ammonoxalathaltigem Wasser auswaschen, Niederschlag trocknen, glühen und das erhaltene Calciumoxyd (welches immer $CaCO_3$ enthält) in einer bestimmten Menge 0,1 n Salzsäure lösen, den Überschuß mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange zurücktitrieren. Nach dieser Methode durchgeführte Calciumbestimmungen in Flußspat ergaben Resultate mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$.

Bestimmung von Aluminium in Kryolith: 0,1—0,2 g des feingepulverten Materials werden 5 min mit 5—10 ml 2 n Salzsäure, 50 ml Wasser und 0.5—1 g Berylliumnitrat erhitzt. Man filtriert, macht mit Ammoniak und Essigsäure ganz schwach essigsauer, versetzt mit 10—20 ml 2 n Ammoniumacetatlösung und bestimmt Aluminium in bekannter Art als Oxinat. Analysenresultate von reinem grönländischem Kryolith ergaben in bezug auf Aluminium relative Fehler bis zu —1%. Enthält die Probe Eisen, so wird der Niederschlag durch mitfallendes Eisenoxinat grünlich gefärbt. In diesem Falle wird Eisen in einer besonderen Probe colorimetrisch mit Rhodanid bestimmt, nachdem man mit Berylliumnitrat demaskiert hat.

Nachweis von Phosphat, Molybdat und Wolframat in Gegenwart von viel Alkalifluorid: Die Störung der Molybdatreaktion auf Phosphorsäure durch Fluorid wird verhindert, indem man statt der üblichen salpetersauren Molybdatlösung eine berylliumhaltige Molybdatlösung verwendet. Störung von Nachweisreaktionen für Molybdat- und Wolframat-Ionen durch Fluoride hat man bisher durch vorheriges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure vermieden. Rascher kommt man zum Ziel, indem man nach Zusatz des spezifischen Reagenses für Molybdat oder Wolframat Berylliumnitrat fest oder in konzentrierter Lösung hinzufügt. *Der Nachweis von Beryllium* als blauer Farblack mit alkalischer Chinalizarinlösung wird durch Sinter- oder Schmelzprodukte des Kaliumbifluorids mit Magnesium-, Calcium-, Eisen-, Aluminium-, Titan- und Zirkonoxyd nicht gestört. In der mit der dreifachen Menge Kaliumhydrogenfluorid erhaltenen Schmelze kann man daher *Beryllium* spezifisch *in Mineralien und auch in Legierungen nachweisen. Der Eisennachweis mit Rhodanid* bzw. essigsaurer Oxinlösung und die *Reaktion von Titan mit Wasserstoffperoxyd* können in Gegenwart von Fluorid durchgeführt werden, indem man im Falle des Eisennachweises mit Berylliumchlorid oder Berylliumsulfat, beim Titannachweis mit Berylliumnitrat demaskiert. Auf diesem Wege konnten 0,0025 mg Eisen in Gegenwart von 25 mg Ammoniumfluorid und 1 Teil Titan in 6100 Teilen Ammoniumfluorid nachgewiesen werden. H. Schmidt.

Komplexone. *Für die Anwendung von Komplexonen in der gravimetrischen Analyse* bringt R. Přibil[1] mehrere Beispiele, über die zum Teil bereits an anderer Stelle berichtet wurde[2]. Neue Anwendungen sind:

Bestimmung von Wismut neben Blei — auch in Anwesenheit anderer Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Man neutralisiert die saure, chloridfreie Lösung mit Ammoniak gegen Phenolphthalein und erwärmt die trübe Lösung mit einem Überschuß von Komplexon III (Äthylendiamintetraacetat) auf 70—80°. Durch tropfenweisen Zusatz von 10%iger, schwach ammoniakalischer Calciumnitratlösung fällt man Wismuthydroxyd aus, das nach 10 min filtriert und heiß gewaschen wird. Um Einschlüsse von Bleichlorid und Calciumsalz zu beseitigen, löst man den Niederschlag auf dem Filter mit heißer 15%iger Salpetersäure und wiederholt die Fällung durch Zusatz von Ammoniak und etwas Wasserstoffperoxyd ohne Komplexon. Der Niederschlag wird geglüht und als Bi_2O_3 gewogen. — Spuren von Wismut in Blei bestimmt man, indem man 10—20 g Blei in Salpetersäure löst, die Lösung auf 600 ml verdünnt und mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Nach Zusatz einer Suspension von 2,5 g Kalomel in Wasser wärmt man kurz an; nach 5 Std filtriert man und digeriert den Niederschlag auf dem Filter mit verdünnter heißer Salpetersäure. Das Filtrat, welches das gesamte Wismut enthält, versetzt man mit wenig Komplexon III und äquimolekularen Mengen Calciumnitrat, macht mit Ammoniak gegen Phenolphthalein alkalisch, filtriert, wäscht, glüht und wägt als reines Bi_2O_3. Auf diese Art können noch 4 mg Wismut neben 20 g Blei bestimmt werden.

Gefällte Metazinnsäure (nicht jedoch Metaantimonsäure) kann von absorbierten Schwermetallen gereinigt werden, wenn man nach dem Abrauchen der Salpetersäure den noch schwach salpetersauren Rückstand mit heißem Wasser auszieht, die Flüssigkeit abgießt, mit heißer, schwach saurer Komplexonlösung dekantiert und den Niederschlag auf dem Filter einige Male mit dieser Lösung auswäscht. Der Niederschlag enthält nach dem Glühen ganz reines Zinnoxyd.

Über neue Trennungs- und Bestimmungsmethoden unter Anwendung von Komplexonen berichtet R. Přibil[3]. Einzelheiten der Verfahren sollen später veröffentlicht werden. — *Die Fällung von Blei* mit H_2S aus schwach saurer Lösung wird durch überschüssiges Komplexon III[4] vollständig verhindert, während andere Schwermetalle (Cu und Cd verzögert) ausfallen. Man kann dies zur Untersuchung von Legierungen mit hohem Bleigehalt auf Begleitmetalle benutzen. — *Thallium(I) und Silber* fallen in Gegenwart von Komplexon III normal als Jodide, während die Fällung von Pb und Bi verhindert wird und Cu(II) und Fe(III) kein Jod freisetzen. Auf dieser Grundlage wurden amperometrische und nephelometrische Verfahren zur Tl- und Ag-Bestimmung (z. B. zur Bestimmung von Ag-Spuren im Blei) ausgearbeitet. — *Zink* fällt in Gegenwart von Nitrilotriessigsäure (Komplexon I) als Sulfid, während Mn und Ni in Lösung gehalten werden: Man versetzt die Lösung der drei Metalle mit einem kleinen Überschuß von Ammoniumnitrilotriacetat, dann mit frisch bereiteter Ammoniumsulfidlösung, 3—5 g Pyridinhydrochlorid und 0,5 g NH_4SCN. Nach dem Erhitzen zum Sieden läßt man 2 Std stehen, filtriert, wäscht, glüht bei 950° und wägt als ZnO, oder man löst den Sulfidniederschlag in H_2O_2-H_2SO_4 und bestimmt Zink nach irgendeiner bekannten Methode. Die Zinkbestimmung ist auf —0,1 bis —0,3% genau. Zur Bestimmung von Mn und Ni im Filtrat vom Zinkniederschlag gibt man $CaCl_2$ zu, um das Komplexon

[1] Chimia **4**, 160 (1950) (Univ. Prag).
[2] Vgl. diese Z. **133**, 444 (1951); **134**, 211 (1951/52); **135**, 361 (1952).
[3] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 86 (1951) (Univ. Prag).
[4] Vgl. diese Z. **134**, 205, 211, 214, 215 (1952).

als Ca-Salz zu binden. Dabei fallen Mn und Ni als Sulfide (etwas Ca-haltig) aus und werden abfiltriert. — *Mangan* fällt in Gegenwart von Komplexon I mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd aus, wenn man das Komplexon durch Zugabe von Strontiumsalz bindet. Da Ni, Co und Zn in Lösung bleiben, ist eine Trennung des Mangans von diesen Metallen möglich. — *Nickel* wird in Gegenwart von Komplexon III mit Schwefelammonium auch dann nicht gefällt, wenn man den Komplexon-Überschuß an Ca- oder Sr-salz bindet. Zn, Mn und Co fallen aus und können so von Ni getrennt werden. Die *Co-Ni-Trennung* wird z. B. durchgeführt, indem man die Probelösung mit 0,2—0,5 g $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$ (um die Co-Oxydation zu verhindern), mit der hinreichenden Menge Komplexon III, 5—10 ml 10%igem Ammoniak, ferner mit Schwefelammonium und $CaCl_2$ versetzt, umrührt, nach 30 min das Kobaltsulfid filtriert, mit H_2S-haltigem Wasser wäscht und glüht. Die endgültige Kobalt-Bestimmung erfolgt wie üblich durch Elektrolyse. Wenn wenig Kobalt zugegen ist, nimmt man $SrCl_2$ für die Verdrängungsreaktion. — Führt man Kobalt mit NH_3 und H_2O_2 in Gegenwart von Komplexon III in das sehr beständige rötlich-violette Kobalt(III)-Komplexonat über, das durch $CaCl_2$ oder $SrCl_2$ nicht angegriffen wird, so kann man dies benutzen, um *Zink als Sulfid von Kobalt und Nickel zu trennen:* Der mit Komplexon III, NH_3 und H_2O_2 versetzten und erhitzten Lösung fügt man nach dem Abkühlen 0,5—1 g $NH_2OH \cdot HCl$ zur Reduktion des Wasserstoffperoxyds zu, sättigt mit H_2S und versetzt mit $SrCl_2$. Im Niederschlag wird Zink wie üblich bestimmt. — *Barium* und *Calcium* können in *Bleilegierungen* auf Grund der Tatsache bestimmt werden, daß die Metalle aus essigsaurer, Komplexon III enthaltender Lösung als $BaSO_4$ bzw. $Ca(COO)_2$ gefällt werden, während Blei in Lösung bleibt. — Außer den bereits oben erwähnten *amperometrischen (polarimetrischen) Bestimmungen* von Tl und Ag sind auch andere Bestimmungsverfahren ausgearbeitet worden, welche davon Gebrauch machen, daß infolge Komplexbildung mit Komplexon III die Halbwellenpotentiale verschiedener Metalle zu negativeren Werten verschoben werden.

Potentiometrische Verfahren zur Bestimmung verschiedener Ionen unter Verwendung von Komplexon III haben R. Přibil, Z. Koudela und B. Matyska[1] ausgearbeitet.

Zur potentiometrischen *Bestimmung von dreiwertigem Eisen* bringt man die verdünnte $FeCl_3$-Lösung mit Ammoniumacetatlösung (1 ml der 50%igen Lösung auf 100 ml Flüssigkeit) auf p_H 5 und titriert mit 0,1 n Komplexonlösung, wobei sich die Potentiale augenblicklich konstant einstellen. Der Potentialsprung im Äquivalenzgebiet beträgt etwa 350 mV je 0,04 ml Maßflüssigkeit. Die Bestimmung ist auf 0,02—0,2 mg Fe genau. Alkali-, Ammoniumsalze, Ca, Ba, Sr, Mn, UO_2, Fluoride und Tartrate sind ohne Einfluß, dagegen stören alle anderen Kationen sowie auch Citrat-Ionen. — *Aluminium, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Blei* können indirekt potentiometrisch bestimmt werden, wenn man sie einzeln mit überschüssiger Komplexonlösung versetzt und den Überschuß mit einer eingestellten Eisen(III)-chloridlösung zurücktitriert; Ca, Sr und Ba in mäßigen Mengen stören nicht. Mangan kann nicht bestimmt werden. — Zur *Bestimmung von Wismut* versetzt man die saure Lösung mit überschüssiger 0,1 molarer Komplexonlösung und titriert bei p_H 3—5 mit 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung zurück; geringe Mengen Cd, Zn und Pb stören dabei nicht. — Die *gleichzeitige Bestimmung von dreiwertigem Eisen und Aluminium* erfolgt mit 0,1 molarer Komplexonlösung in einer mit Ammoniumacetatpuffer von p_H 5 versetzten Lösung. Man titriert zunächst mit 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung das überschüssige freie Komplexon, woraus sich die

[1] Coll. československ. chem. Commun. **16**, 80 (1951) (Univ. Prag).

Summe von gesuchtem Eisen und Aluminium ergibt. Dann gibt man weitere bekannte Mengen Eisen(III)-chloridlösung zu, überträgt quantitativ in eine Stopfenflasche und säuert mit Salzsäure auf p_H 2 an. Wenn nach 30 min Aluminium durch Eisen aus dem Komplex verdrängt ist, titriert man das überschüssige Eisen jodometrisch.

Mit der Bestimmung von Wolfram mittels Oxin unter Verwendung von Komplexon III beschäftigen sich R. Přibil und V. Sedlář[1]. Es kann eine Trennung von den meisten Schwermetallen, wie Pb, Bi, Hg(II), Cd, Cu, Fe, Al, Cr, U, Co, Mn, Ni (Zn nur in kleineren Mengen), dadurch erreicht werden, daß diese durch den Zusatz einer 5%igen Komplexonlösung maskiert und in Lösung gehalten werden; man nimmt etwa das 6—10fache Gewicht von Komplexon, bezogen auf das jeweilige Metall, bei Leichtmetallen wie Aluminium den 15fachen Überschuß, stellt den p_H-Wert der Lösung im allgemeinen mit 2—3 ml Ammoniumacetatlösung auf 5 ein und gibt Oxin (8-Oxychinolin) zu der heißen Lösung. Chlor-Ion führt leicht zu Minderwerten und ist zu vermeiden, während Nitrat und Sulfat nicht stören. Ebenso wie Wolfram fallen auch Molybdän und Vanadin aus, die in einem späteren Bericht untersucht werden sollen. — Im Filtrat von Wolfram können Cu, Fe, U und Co als Oxinate bestimmt werden, wenn man das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch (p_H 8—9) macht, bei Co außerdem noch Calciumnitrat in geringem Überschuß zusetzt und unter ständigem Rühren zum Kochen erhitzt. — Statt die Oxinate zu wägen, kann man sie auch auf übliche Art bromometrisch bestimmen. Besonders bei Kobalt ist das bromometrische Verfahren dem gewichtsanalytischen vorzuziehen. — Chrom bildet mit Komplexon erst in der Wärme einen purpurroten Komplex. Man bringt also die schwachsaure Lösung zu kurzem Kochen, kühlt auf 50° und fällt erst dann Wolfram in der oben angegebenen Art nach Einstellen des p_H-Wertes. — Die nach Abtrennung von Wolfram bei p_H 4,5 erfolgte Fällung von Uran mit Oxin in ammoniakalischer Lösung ist möglich in Gegenwart von Zn, Mn, Co, Ni, Cd, Hg(II), Pb, Bi und Erdalkalien, während Ti, Be, Fe, Cu, Al und Mg mit U mitfallen. H. Zellner.

Die colorimetrische Bestimmung von Mangan gründen R. Přibil und E. Hornychová[2] auf die Bildung des rubinroten Mangan(III)-komplexes mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III). Der Komplex entsteht nach R. Přibil und J. Horáček[3] sehr leicht mit PbO_2 oder Natriumbismutat in essigsaurer Lösung. Da die rubinrote Farbe relativ labil ist, muß die colorimetrische Bestimmung innerhalb 5 min nach der Oxydation durchgeführt sein. Die optimale Menge vom Komplexon liegt bei ungefähr 250 mg je 100 ml Endvolumen und ist ausreichend für 0,1—28 mg Mangan. Ein konstanter Überschuß von 0,08—0,15 g je 100 ml von Natriumbismutat muß erhalten bleiben; wird diese Menge unterschritten, so ist die Oxydation unvollständig; beim Überschreiten wird die Lösung trüb, so daß eine schnelle Messung nicht durchführbar ist. Bleidioxyd zeigt ähnliches Verhalten.

Ausführung: Man versetzt die neutrale Probelösung im 100 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 5%igen Lösung vom Komplexon, säuert mit 10 ml Eisessig an, schüttelt nach Zugabe von 0,1 g Natriumbismutat kräftig und bringt auf Volumen. Hat sich die Lösung nach 1 min geklärt, so wird mit einem Lange-Colorimeter oder einem Spektrophotometer die Extinktion bei 500 mμ bestimmt und der Mangangehalt aus einer Eichkurve abgelesen. Der maximale Fehler beträgt 1%. Quecksilber, Cadmium, Zink, Magnesium in Mengen von 1 g/100 ml stören nicht.

[1] Coll. českoslov. chem. Commun. **16**, 69 (1951) (Univ. Prag).
[2] Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 456 (1950) (Univ. Prag).
[3] Coll. českoslov. chem. Commun. **14**, 626 (1949); vgl. diese Z. **132**, 140 (1951).

Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel müssen entfernt werden, die beiden ersten durch die Acetatmethode, Kupfer durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, Nickel mit Dimethylglyoxim.

Bestimmung von Mangan in Gegenwart von Chrom: Dreiwertiges Chrom ergibt mit dem Komplexon beim Erwärmen einen rötlich-violetten Komplex. Ist die vorhandene Menge Chrom gering, kann folgende Methode angewandt werden: Die schwach saure, Chrom und Mangan enthaltende Lösung wird mit einer angemessenen Menge Komplexon behandelt und 5 min gekocht. Nach Erkalten wird bis zur erforderlichen Konzentration verdünnt, die Absorption bei 500 mμ gemessen. Anschließend wird mit Natriumbismutat oxydiert, mit Essigsäure angesäuert und die Absorption unter den gleichen Bedingungen gemessen. Aus diesen Werten läßt sich nun mit Hilfe der Eichkurve der Mangangehalt bestimmen. — *Dreiwertiges Kobalt* gibt mit Komplexon(III) einen intensiven rötlich-violetten Komplex, der zu ungefähr 50% bei Oxydation mit Natriumbismutat entsteht und im Gegensatz zum Mangan(III)-Komplex hitzebeständig ist[1]. Man behandelt die essigsaure Probelösung mit Natriumbismutat und mißt die Extinktion bei 500 mμ. Dieser Wert entspricht dem Gesamtmangangehalt (als Komplexonat vorliegend) und dem nur teilweise gebildeten Kobalt(III)-Komplexonat. Man kocht 1 min, zerstört so den Mangan(III)-Komplex und bestimmt erneut die Extinktion. Aus diesen beiden Werten wird der Mangangehalt mit Hilfe der Eichkurve bestimmt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Lösung vollkommen frei von Natriumbismutat ist. *In Gegenwart von Chrom und Kobalt bestimmt man Mangan*, indem man zunächst den Chrom(III)-Komplex wie oben angegeben herstellt und mißt. Dann verfährt man weiter wie bei der Bestimmung von Mangan und Kobalt. Die der Manganmenge entsprechende Absorption läßt sich aus den drei Meßwerten berechnen.

H. Schmidt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Die selektive Sauerstoffbestimmung in kleinen Gasmengen kann nach K. Kordesch und A. Marko[2] mit Hilfe einer praktisch vollkommen reversibel arbeitenden Kohleelektrode erfolgen, die von 30%iger Kalilauge benetzt und deren gegen Zink gemessene elektromotorische Kraft entsprechend der Nernstschen Gleichung logarithmisch vom Sauerstoff-Partialdruck abhängig ist. Bei konstanter Klemmspannung ist die Stromabgabe eines solchen Elementes dem Sauerstoffgehalt des Gases proportional.

Die Elektrode selbst soll erst an anderer Stelle beschrieben werden[3]. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Äthylen und Acetylen stören nicht, Kohlendioxyd und Wasserdampf müssen entfernt werden. In strömendem Gas (einige Milliliter je Minute) ist die Bestimmung von Sauerstoffgehalten zwischen 0,1 und 100% mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$0,01% im mittleren Konzentrationsbereich möglich. Die Empfindlichkeit steigt mit fallendem Sauerstoffgehalt auf Kosten der Einstellzeit der Elektrode, die im mittleren Konzentrationsbereich 10 sec beträgt.

Im abgeschlossenen Gasvolum von 0,1 ml sind 4—100% Sauerstoffgehalt bestimmbar. Da die Meßwerte vom Alter und von der Größe der Kohleelektroden abhängen, werden Bezugswerte an Luft als Eichwerte benutzt. In ruhendem Gas

[1] Vgl. R. Přibil u. V. Simon, Coll. čzskoslov. chem. Commun. **14**, 454 (1949); vgl. diese Z. **132**, 140 (1951).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 420 (1951) (Universität Wien).

[3] Österr. Chem. Ztg. (im Druck).

dient die Zeit des Abfalls des Belastungsstromes auf die Hälfte als Meßwert, da dieser dem Sauerstoffgehalt linear proportional ist.

Die Elektrode eignet sich zu vollautomatischer Kontrolle und Regelung des Sauerstoffgehalts strömender Gase. K. Cruse.

Alkalimetalle. Zur *Bestimmung von Lithium, besonders in Gesteinen*, benützen Ch. E. White, M. H. Fletcher und J. Parks[1] die Fluorescenz des Lithium-8-Oxychinolinkomplexes in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung. Die Lösung zeigt im UV-Licht grünliche Fluorescenz mit dem Wellenbereich 4900—5700 Å. Die Fluorescenz ist einige Tage haltbar, wenn man die Lösung im verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Die Intensität der Fluorescenz ist dem Lithiumgehalt im Bereich von 0—60 μg Lithiumoxyd proportional. Von der Mehrzahl der anderen Elemente wird das Lithium zunächst nach einer der bekannten Methoden abgetrennt, wozu entweder die Sublimationsmethode nach M. H. Fletcher[2], das Verfahren von S. Kalimann[3] oder eine andere geeignete Methode herangezogen wird. Nach Entfernung von Calcium und Zink wird das Lithium von der Hauptmenge der anderen Alkalien, von denen besonders größere Mengen an Natrium die Empfindlichkeit der Reaktion herabsetzen, nach der Alkohol-Äther-Methode von P. Palkin[4] abgetrennt. Eine vollständige Trennung ist aber nicht notwendig.

Der endlich aus 1—3 g Einwaage erhaltene Eindampf-Rückstand von Lithiumchlorid wird mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, mit 95%igem Alkohol aufgenommen und im Meßkolben mit Alkohol auf 100 ml gebracht.

Ausführung der fluorometrischen Bestimmung: Da ein Indicator in der zu untersuchenden Lösung stören würde, verdünnt man gesonderte 5 ml der alkoholischen Lösung mit Wasser auf 15 ml und titriert mit 0,01 n alkoholischer Kalilauge gegen Methylorange bis zum Umschlag. Zu je 25 ml der Probe gibt man dann die 5fache Menge der im Vorversuch verbrauchten Menge Lauge und bringt im Meßkolben mit 95%igem Alkohol auf 50 ml. Am besten eignen sich für die Messung Lösungen mit etwa 10 μg/ml Li_2O. Man bestimmt deshalb in einem besonderen Versuch den erforderlichen Verdünnungsgrad, indem man in ein 25 ml-Meßkölbchen 3 ml Oxinreagenslösung zu 0,1 ml der neutralisierten Lithiumlösung gibt und mit 95%igem Alkohol auf 25 ml auffüllt. Wenn eine Verdünnung von 1:5 oder stärker nötig ist für die Messung (25—85 Skalenteile am Fluorometer), stört Magnesium nicht. Andernfalls muß dessen Einfluß durch Zusatz von Natriumfluorid beseitigt werden. Für die endgültige Messung bringt man 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 ml der Analysenlösung in 25 ml-Meßkölbchen, setzt zu jeder Probe 3 ml Oxinlösung und verdünnt mit 95%igem Alkohol auf 25 ml. Wenn Natriumfluoridzusatz erforderlich ist, setzt man 1 ml einer gesättigten Lösung des Salzes in 95%igem Alkohol zu. Man mißt die Fluorescenz in einem geeigneten Fluorometer[5]. Einer Eichkurve, die man unter Verwendung von Standard-Lithiumlösung für jede neue Reagenslösung frisch aufstellen muß, wird der Lithiumgehalt entnommen.

Die Standard-Lithiumlösung wird aus einer Stammlösung bereitet, die man aus so viel reinstem Lithiumcarbonat herstellt, daß 250 ml derselben 250 mg Lithiumoxyd entsprechen. Man löst das Salz in wenig verdünnter Salzsäure, dampft zur Trockne, setzt einen Tropfen konzentrierter Salzsäure zu, nimmt mit 95%igem

[1] Analytic. Chemistry **23**, 478 (1951) (Bureau of Mines, College Park, Md.).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 173 (1949); vgl. diese Z. **131**, 129 (1950).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 712 (1944); vgl. diese Z. **129**, 77 (1949).

[4] Scott, W. W., „Standard Methods of Chemical Analysis", herausg. v. N. N. Furman, 5. Aufl., Bd. I, S. 890 (1939).

[5] Vgl. z. B. M. H. Fletcher, C. E. White und M. S. Sheftel, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 204 (1946); vgl. diese Z. **128**, 329 (1948).

Alkohol auf und verdünnt mit Alkohol auf 250 ml. 10 ml dieser Lösung werden nach Zusatz der zur Neutralisierung erforderlichen Menge 0,01 n Kalilauge (in Vorversuch ermittelt, siehe oben) mit 95%igem Alkohol auf 100 ml verdünnt. Man verdünnt auf einen Gehalt von 1 μg/ml Li_2O oder weiter. Die Oxinreagenslösung bereitet man täglich neu durch Mischen von 50 ml einer Lösung von 85 mg 8-Oxychinolin in 250 ml 95%igem Alkohol mit 25 ml einer Lösung, die in 250 ml Wasser 0,315 g Kaliumhydroxyd und 0,20 g wasserfreies Kaliumacetat enthält. Diese sowie alle übrigen benutzten Reagenzien müssen von höchster Reinheit sein.

A. Eichler.

Für die colorimetrische Bestimmung des Lithiums verwenden A. V. Nikolaev und A. A. Sorokina[1] das von V. I. Kuznezov[2] vorgeschlagene empfindliche Reagens Benzol-2-arsonsäure-(1-azo-1)-2-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure. Bei der Bestimmung von reinen Li-Salzen wird die zu untersuchende Lösung auf 50ml verdünnt und mit 2,5 ml 20%iger Kalilauge und 0,5 ml Na-stearat-Lösung versetzt. Nach 15 min gibt man 0,9 ml Reagenslösung (0,1 g in 100 ml Wasser) zu und vergleicht die Färbung mit Standardlösungen. Die Anwesenheit von Kalium- und Natriumsulfaten und -chloriden läßt die Färbung bei einem Verhältnis von 250:1, 300:1 und 500:1 unverändert. Ca und Mg stören die Bestimmung, wenn davon mehr als 14—17% bezogen auf Li vorhanden sind. Sie werden vor der Lithium-Bestimmung durch Fällung mit 20%iger K_2CO_3-Lösung entfernt. Die Colorimetrierung kann nur bei Tageslicht durchgeführt werden. A. Trofimow.

Das alkalimetrische Bestimmungsverfahren von Natrium nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat wurde von R. Belcher und A. J. Nutten[3] überprüft, da sich in der Literatur widersprechende Angaben über den Laugeverbrauch des Tripelsalzes bei der Titration finden. Die Versuche ergaben, daß in Lösungen, die 1—20 mg Na in 5—250 ml enthalten, auf 1 Mol $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\ H_2O$ sehr nahe 9 Mole NaOH verbraucht werden[4], in verdünnten Lösungen mit sehr kleinem Na-Gehalt nähert sich der Laugeverbrauch dem Molverhältnis 8 NaOH: 1 Tripelsalz[5]. Calcium stört nicht. Es werden folgende Arbeitsweisen empfohlen: *Indicatormethode* (für 1—8 mg Natrium in einem Volumen von 1 ml): Nach der Fällung des Tripelsalzes filtriert man durch einen Sinterglastiegel Nr. 4, wäscht, löst in möglichst wenig Wasser und titriert mit 0,1 n Natronlauge, wobei man Phenolphthalein-Bromthymolblau als Mischindicator benützt. Der Endpunkt ist durch den Beginn des Umschlags von Rosa nach Grün gekennzeichnet. Ein Blindmuster wird aus den benützten Reagenzien angesetzt. mg Na = ml 0,1 n NaOH-Lösung $\times$ 0,259. — *Zur potentiometrischen Methode* löst man das gefällte Tripelsalz in 25—150 ml Wasser auf und titriert mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 8,5. Die potentiometrische Methode eignet sich zur Bestimmung von 1—20 mg Natrium. H. Zellner.

Zur Fällung von Kalium verwendet A. C. Mason[6] an Stelle der zersetzlichen wäßrigen Natriumkobaltnitritlösung eine Suspension von Natriumkobaltnitrit in 99%igem Alkohol, die monatelang haltbar und gegen Temperatur- und Lichteinflüsse praktisch unempfindlich ist. Zur Bereitung der Suspension löst man 2,5 g Natriumkobaltnitrit in 5 ml Wasser und schlägt das Reagens in fein verteilter Form

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. USSR.), N. S. **77**, 427 (1951).
[2] Ž. anal. Chim. **3**, 295 (1948).
[3] Analytica Chim. Acta (Amsterdam) **4**, 595 (1950); (Univ. Birmingham, Engl.).
[4] F. Morton, Analyst, **70**, 247 (1945).
[5] A. P. Weinbach, J. of biol. Chem. **110**, 95 (1935); vgl. diese Z. **108**, 414 (1937).
[6] Analyst. (Lond.) **76**, 176 (1951). (East Malling Research Station Nr. Maidstone, Kent.)

nieder, indem man 10 ml 99%igen Alkohol langsam unter Schütteln zur Lösung fügt. Man zentrifugiert, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und suspendiert schließlich den Niederschlag in 50 ml 99%igem Alkohol. Die Fällung des Kaliums erfolgt durch Zugabe der gut umgeschüttelten Suspension zur gepufferten Kaliumlösung. Doch darf das Volumverhältnis zwischen alkoholischer Suspension und wäßriger Kaliumlösung den Betrag 1:2 nicht überschreiten, da sich anderenfalls überschüssiges Natriumkobaltnitrat nicht vollständig auflöst. Die etwas modifizierte Methode der Kaliumbestimmung nach A. M. Ismail und H. F. Harwood[1] ergab bei Ausführung der Fällung mit Hilfe der Suspension den mittleren Fehler 2,5 μg bei Anwendung von 106 μg Kalium.

Kupfer. *Die colorimetrische Bestimmung von Kupfer* mit Hilfe von 2,2'-Dichinolyl (Cuproin nach J. Hoste[2]) beschreiben J. Hoste, A. Heiremans und J. Gillis[3] nochmals ausführlich. Einwertiges Kupfer bildet mit 2,2'-Dichinolyl den purpurroten Komplex $[Cu(H_{12}C_{18}N_2)_2]^+$, der in Wasser unlöslich und unbeständig, in Alkoholen und in Essigsäure dagegen löslich und bei einem p_H-Wert von 2—9 hinreichend beständig ist. Zur Bestimmung von Kupfer wird der Komplex mit Isoamylalkohol ausgeschüttelt und die Extinktion der alkoholischen Schicht bei 546 mμ, wo das Maximum der Absorption liegt, gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Viele Kationen und Anionen können in bis zu 1000facher Konzentration des Kupfers zugegen sein, ohne zu stören. Jedoch erfordern Al, Fe, Mo, Sb, Sn, Ti und Zn die Anwesenheit von Alkalitartrat. Die Anionen CN^-, CNS^- und J^- stören.

Bestimmung von Kupfer in Wasser. 100 ml Wasser pipettiert man in einen Scheidetrichter und fügt 500 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ml Isoamylalkohol, der 0,01% Cuproin enthält, zu. Man schüttelt 3 min, trennt die Schichten und mißt die Extinktion der alkoholischen Schicht bei 546 mμ gegen eine Blindprobe. Analog verfährt man bei der Eichung mit einer Kupfersulfatlösung, die 2—20 μg Cu je ml enthält. Die Beleganalysen zeigen bei einem Gehalt von 0,02 bis 0,2 μg Cu je ml Fehler von + 2,45 bis — 3%.

Bestimmung von Kupfer in Stahl. Die salzsaure oder salpetersaure erkaltete Lösung von 1 g Stahl versetzt man mit 6 g Weinsäure und verdünnt auf 500 ml. Zu 25 ml dieser Lösung fügt man 2 ml (bei salpetersauern Lösungen 5 ml) einer 30%igen Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat und neutralisiert sofort mit 2 n Natronlauge bis p_H 5—6. Hierauf verdünnt man auf 50 ml und entnimmt von dieser Lösung 25 ml, die man mit 5 ml Isoamylalkohol, enthaltend 0,02% Cuproin, versetzt. Man schüttelt während 3 min, trennt die Phasen durch Zentrifugieren und mißt die Extinktion wie vorhin. Man eicht mit einer Kupfersulfatlösung, die 0,1 bis 1,8 μg Cu je ml enthält. Die Beleganalysen zeigen bei einem Cu-Gehalt des Stahles von 0,01—0,1% Fehler zwischen + 1,9 und — 1,9%.

Die Verfasser verwenden ihre Methode schließlich zur *Kupferbestimmung in Pflanzenaschen.* R. Lang.

Ein Verfahren zur amperometrischen Titration von Kupfer und Zink mit o-Oxychinolin, das speziell für die *Analyse von Messing und ähnlichen Legierungen* geeignet ist, haben A. A. Zanko und L. I. Pantelejewa[4] ausgearbeitet. Aus einer Kupfer und Zink enthaltenden Lösung, die mit einem Biphthalatpuffer auf p_H 2,8 eingestellt ist, wird bei der Titration mit Oxychinolin nur das Kupfer quantitativ gefällt. Aus acetatgepufferter Lösung (p_H 5) fallen Kupfer und Zink. Damit sich die Niederschläge genügend rasch in kristallinischer Form abscheiden, arbeitet man

[1] Analyst **62**, 443 (1937); vgl. diese Z. **113**, 286 (1938).
[2] Analytica Chimica Acta **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951).
[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 349 (1951).
[4] Ž. anal.Chim. **6**, 109 (1951) (Russisch).

in der Wärme (55°). Die Messungen wurden mit Hilfe einer Quecksilbertropfkathode und einer 0,1 n Kalomelektrode ausgeführt. Eine zusätzliche konstante Spannung von 1,26 V in Biphthalatpufferlösung und von 1,32 V in Acetatpufferlösung wurde an die Elektroden angelegt. Die Titrationskurve (Stromstärke gegen verbrauchte ml Oxychinolinlösung) ist V-förmig mit einem Minimum der Stromstärke im Äquivalenzpunkt. Zur exakten Auswertung korrigiert man die beobachteten Stromstärken nach der Formel:

$$i_{korrig.} = i_{beobachtet} \cdot \frac{V + x}{x},$$

wobei V das Ausgangsvolumen und x das Volumen der zugesetzten Titrierflüssigkeit bedeuten. Eine Titration ist in 25 min ausführbar. Die Fehler der Beleganalysen sind kleiner als 1% der angewandten Mengen.

Arbeitsvorschrift: 20—30 mg Messing werden in 2 ml 6 n Salpetersäure in der Kälte gelöst und mit 1 ml konzentrierter Salzsäure zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Biphthalat- bzw. Acetat-Pufferlösung gelöst. Die Titration wird im Thermostaten bei 55° C (± 0,5°) ausgeführt. Nach jeder Zugabe von Oxychinolin rührt man 1 min lang. Vor dem Ablesen der Stromstärken wird das Rührwerk stillgesetzt. Der Verbrauch an Oxychinolin in Biphthalatlösung ergibt die vorhandene Kupfermenge. Die Zinkmenge wird aus der Differenz der Titrationen in Acetat- und Biphthalatlösung berechnet. Wenn Eisen vorhanden ist, so wird es in beiden Fällen mit erfaßt und es muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Gleichzeitig vorhandenes Zinn wird nicht mitgefällt und stört die Bestimmung nicht. W. Antoni.

Die amperometrische Titration von Kupfer mit Rhodanid unter Verwendung von Hydroxylamin als Reduktionsmittel untersuchten A. Liberti und E. de Cesaris[1]. Das Hydroxylamin besitzt den Vorzug, weder in saurer noch in neutraler Lösung polarographische Wellen zu liefern, auch werden seine Oxydationsprodukte an der Quecksilbertropfkathode nicht reduziert. Eine Cu(II)-Lösung, deren Anionen keine stabilen Komplexe mit dem Kupfer bilden, liefert eine der Reaktion $Cu^{++} + 2e + Hg = Cu(Hg)$ entsprechende polarographische Welle mit $E_{1/2} = +0{,}02$. Hinzufügen eines Überschusses an Hydroxylaminsalz (mehr als 0,5 M) reduziert die Höhe der polarographischen Stufe auf etwa die Hälfte. Der Analyse dieser Welle liefert im 10 g $\frac{I}{I_d - I}$ / Spannung — Diagramm einen Winkelkoeffizienten von etwa 60 mV entsprechend der reversiblen Reaktion $Cu^{+} + e + Hg = Cu(Hg)$ mit $E_{1/2} = -0{,}02$. Wird die Reduktion mit $NH_2OH \cdot HCl$ durchgeführt, so verschiebt sich das Halbwellenpotential zu negativeren Werten und die Höhe der Stufe nimmt ab. Diese Erscheinung beruht auf Komplexbildung des Cu mit Cl-Ionen und tritt bei Verwendung von $2\ NH_2OH \cdot H_2SO_4$ nicht auf. In stark saurer Lösung erfolgt in der Kälte keine vollständige Reduktion. Am besten eignen sich schwachsaure Acetat- und Tartratpufferlösungen, während in citrat-, oxalat- oder phosphathaltigen Lösungen die Fällung nur langsam erfolgt. Der Diffusionsstrom des Cu(I)-Ions ist wohldefiniert, für die amperometrische Titration muß man ein negativeres Potential als — 0,3 Volt bezüglich der gesättigten Kalomelelektrode anlegen. 25 bis 50 ml der 1,5—5 mg Cu enthaltenden Lösung werden in die Elektrolysierzelle eingebracht und unter Durchleiten von Stickstoff fügt man eine der Konzentration von 0,6—1,0 M entsprechende Menge Hydroxylamin-chlorhydrat oder -sulfat hinzu. Die farblose Lösung wird mit einer 0,01 n KSCN-Lösung aus einer Mikrobürette titriert. Der Niederschlag entsteht sofort und die Stromstärke nimmt proportional

[1] Anal. di Chimica **40**, 593 (1950) (Istituto di Chimica e Centro du Chimica Generale del C. N. R., Rom).

ab. Nach dem Äquivalenzpunkt hat der Strom einen konstanten Wert von einigen Zehnteln Mikroampere. Die Titration kann auch in Gegenwart erheblicher Mengen von Mn, Ni, Zn, Cd, Al, Cr und Co durchgeführt werden, welche Ionen dank ihres negativeren Depolarisationspotentiales nicht stören. Insbesondere kann man auch bei einem 100fachen der Kupfermenge an Eisen titrieren. Die rote Fe^{+++}-Lösung wird auf Zugabe von $NH_2OH \cdot HCl$ innerhalb einiger Minuten infolge Reduktion entfärbt und gleichzeitig verschwindet die sonst störende polarographische Welle von Fe^{+++}. Auch in diesem Falle beträgt die Genauigkeit der Methode etwa 1%. Die Anodenwelle des Rhodanids läßt sich bei einem Potential von + 0,3 V bezüglich der gesättigten Kalomelelektrode zwar ebenfalls ausnutzen, liefert aber nicht so genaue Werte. P. Schmidt.

Die elektrolytische Trennung des Kupfers von größeren Mengen Arsen nimmt G. Norwitz[1] aus salpetersaurer Lösung in Gegenwart einer sehr großen Menge Ammoniumnitrat vor[2]. Aus einer 50 g Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung können nach Feststellung des Verfassers 0,1—0,5 g Kupfer neben bis 0,75 g Arsen(III)-oxyd völlig arsenfrei abgeschieden werden.

Die 15 ml 1:1 verdünnte Salpetersäure enthaltende Lösung versetzt man mit 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure[3], 50 g festem Ammoniumnitrat, rührt um, setzt 10 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zur Oxydation des Arsens in die 5wertige Form zu, verdünnt auf etwa 160 ml und elektrolysiert 60—90 min mit einer Stromdichte von 2 Amp./100 cm^2 auf Platinnetzkathode. A. Eichler.

Silber. *Die potentiometrische Titration von Silber-Ion mit Thiocyanat* ist nach R. Gauguin[4] nicht nur unter Verwendung einer Indicatorelektrode aus Silber, sondern auch einer solchen aus Platin möglich. Doch werden die Potentiale, die sich am Platin einstellen, ganz unbestimmt, wenn die Konzentration der Silber-Ionen kleiner als 10^{-4} n geworden ist, weswegen die Titration bei Verwendung einer Platinindicatorelektrode nur in relativ konzentrierter Lösung gelingt. Vor Zusatz des letzten Tropfens Thiocyanat muß die Silber-Ionenkonzentration größer sein als 10^{-4} n. Bei größerer Verdünnung erzielt man gute Resultate, wenn man während der Titration die Platinelektrode durch einen konstanten schwachen Strom $< 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ A polarisiert. Die sich einstellenden Potentiale sind dann auch in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes beständig. Analog lassen sich Hg^{++}-Ion und Tl^{+}-Ion bestimmen. R. Lang.

L. Chopin[5] lehnt *bei der Silberbestimmung auf trockenem Wege* die Verwendung von Tabellen zur Berücksichtigung des Silberverlustes ab. Der Verfasser empfiehlt die Durchführung eines Abtreibversuches von reinem Ag mit der anzuwendenden Bleimenge und Bestimmung des Verlustes, der bei der eigentlichen Probe dann in Rechnung gesetzt wird. Nur so sind die wirklichen Fehler auszuschalten. W. Geilmann.

Durch elektrolytische Abscheidung (aus alkalischer Cyanidlösung) bringt G. Norwitz[6] *als Chlorid gefälltes Silber zur Wägung.* Hierzu wird das Filter mit dem Silberchloridniederschlag mit 15 ml Salpetersäure, 10 ml Schwefelsäure und 7 ml

[1] Analyst **76**, 236 (1951) (Labor. G. Norwitz, 3353, Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U.S.A.).

[2] Vgl. Ferguson, W. C., Ind. Eng. Chem. **2**, 192 (1910); Scott, W. W., „Standard Methods of Chemical, Analysis", Bd. 1, S. 366 (1939).

[3] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 184 (1946).

[4] Anal. Chim. Acta **5**, 200 (1951) (École Supérieure de Physique et de Chimic, Paris).

[5] Chim. anal. **33**, 94 (1951).

[6] Anal. Chim. Acta **5**, 197 (1951) (Labor. G. Norwitz, 3353, Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U.S.A.).

Perchlorsäure versetzt und abgeraucht, bis die Salpetersäure und Perchlorsäure entfernt sind; das Silberchlorid geht dabei in Lösung. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, setzt 25%ige Natronlauge zu, bis alles Silber gefällt ist, und noch 5 ml im Überschuß. Mit 10%iger Kaliumcyanidlösung bringt man das Silberoxyd wieder in Lösung und elektrolysiert unter Rühren 1 Std mit 2 Amp./100 cm^2 Stromdichte (Netzkathode, Spiralanode). A. Eichler.

Die ultramikrovolumetrische Bestimmung von Silber in dünnen Schichten führt Ju. G. Titova[1] nach der Rhodanidmethode und durch Fällung von Silberjodid in Gegenwart von Jodstärke aus. Die letzte Methode beruht darauf, daß Stärke mit Jod nur in Gegenwart von Jodiden eine Blaufärbung gibt. Fällt man das Jodid als Silberjodid, so verschwindet die Blaufärbung. Beide Methoden geben genügend genaue Resultate, der relative Fehler beträgt bei 2—14,5 μg Silber 1,5—3%. Zur Überprüfung der Rhodanidmethode wurde der Silbergehalt in Tropfen von 0,01 n Silbernitratlösung (1,8—14,5 μg Ag), durch Titration mit 0,005 n, 0,025 n und 0,01 n Ammoniumrhodanidlösung aus einer Ultramikrobürette in Gegenwart von einigen Tropfen 40%iger Eisenalaunlösung als Indicator bestimmt. Die Titration erfolgte auf einem weißen Porzellantiegeldeckel. Bei der Bestimmung von kleinen Mengen Silber nach der Jodidmethode werden 3—12 mm^3 0,01 n Kaliumjodidlösung mit 1,5—2,0 mm^3 0,05%iger alkoholischer Jodlösung und 20—30 mm^3 0,5%iger Stärkelösung versetzt und mit der zu untersuchenden Silbersalzlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Zur Bestimmung von kathodisch zerstäubtem Silber auf Glasplatten wird die Rhodanidmethode empfohlen. Eine 5—6 cm^2 große versilberte Glasplatte wird auf einen Porzellantiegeldeckel gebracht und Silber mit 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser auf den Deckel gespült und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird nach Abkühlen mit einigen Tropfen Indicatorlösung getränkt und mit Rhodanidlösung bis schwachrosa Färbung titriert. Die gefundenen Schichtstärken entsprachen 4—6atomigen Silberschichten. A. Trofimow.

Der katalytische Einfluß von Goldsalzen auf die Reduktion von Silbersalz durch Eisen(II)-sulfat, den P. Krumholz und H. Watzek[2] festgestellt haben, beruht nach F. L. Hahn[3] in den größten Verdünnungen vermutlich auf einer kombinierten Wirkung des gelösten Goldes mit den in den Reagenzien enthaltenen Suspensoidteilchen. Zunächst schlägt sich auf diesen metallisches Gold nieder, wodurch die Keime entstehen, die bei der Silberreduktion wirksam sind. Fällt man aus den konzentrierten Reagenslösungen eine kleine Menge metallisches Silber aus, so werden die Reagenzien von Goldspuren weitgehend gereinigt. Die Grenzkonzentration der Goldkatalyse steigt damit von 10^{-11} auf 10^{-8} Mol. R. Lang.

Gold. *Die bekannte colorimetrische Goldbestimmung mit o-Tolidin*[4] überprüfen H. Schreiner, H. Brantner und F. Hecht[5] eingehend und zeigen, daß 10 μg Au noch sicher bestimmt werden können. Das Reagens enthält 1 g o-Tolidin in 1000 ml 10%iger Salzsäure. Man verwendet 5—10 ml Reagenslösung für 100 ml Flüssigkeit. Gemessen wird 5 min nach Reagenszusatz. Beim Arbeiten mit Quecksilberlampe und Quecksilberblaufilter (Lange-Colorimeter) gilt das Beersche Gesetz für

[1] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 51 (1950) (Russisch).

[2] Mikrochimica Acta, **2**, 80 (1937).

[3] Mikrochemie (Wien) **38**, 136 (1951). (Universidad Nacional Autónoma de México.)

[4] W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen, Glastechn. Ber. **13**, 86 (1935); vgl. diese Z. **108**, 125 (1937).

[5] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 1056 (1951). (Technische Hochschule Graz.)

Konzentrationen 10—65 μg Au/100 ml. Bei Verwendung von Normallampe und Normalblaufilter ist die Eichkurve gekrümmt, man kann aber an Hand der Eichkurve 30—200 μg Au/100 ml bestimmen.

Die folgenden Metalle haben keinerlei Einfluß auf die Gelbfärbung der Goldkomplexverbindung: Ag, Pb, Hg^{II}, Cd, Cu^{II}, Sn^{IV}, Sb^{V}, Al, Ni, Co, Mn, Zn, Ba, Ca, Sr, K, Na. Fe^{III} gibt schwache Gelbfärbung, die durch Komplexbildung mit H_3PO_4 beseitigt werden kann. Pd-Konzentrationen von mehr als 35 μg/100 ml stören, so daß Pd entfernt werden muß. Ebenso stören Rh und Ir in höherer Konzentration als 25 μg/100 ml. Os liefert bei gleicher Konzentration eine gelbgrüne und Ru bei 10 μg/100 ml eine gelbe Färbung, so daß ihre Abtrennung nötig ist. Pt stört nicht. In natürlichen Goldproben sind die letztgenannten Edelmetalle in so geringer Menge vorhanden, daß sie die Au-Bestimmung nicht beeinflussen.

Durch Anreicherung des Goldes auf dokimastischem Wege sind bei Einwaagen von 20 g Bestimmungen auf 0,00005% genau durchführbar, d. h. auf 0,5 g/t.

W. Geilmann.

G. Norwitz[1] gibt eine *Vereinfachung bei der elektrolytischen Bestimmung von Gold* an. Um das zeitraubende vollständige Beseitigen von Salpetersäure zu vermeiden, fügt man zu der noch salpetersauren Goldlösung Natronlauge im Überschuß zu und elektrolysiert die entstandene $NaAuO_2$-Lösung. Man löst die Einwaage von metallischem Gold im 300 ml-Elektrolysiergefäß in 5 ml Salpetersäure und 5 ml Salzsäure und kocht unter Zusatz von 20 ml Wasser die Stickoxyde weg. Dann verdünnt man mit 100 ml Wasser, neutralisiert mit 15%iger Natronlauge und setzt einen Überschuß von 15 ml der 15%igen Lauge zu. Die auf 190 ml verdünnte Lösung elektrolysiert man 30—45 min lang unter Rühren an Pt-Netzkathode und Pt-Spiralanode bei 2 Amp/dm² Stromdichte, wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol, trocknet bei 110° und wägt. Anwesenheit von Cyanid ergibt bedeutend zu niedrige Resultate. Schwermetalle müssen zuvor von Gold getrennt werden. Das abgeschiedene Gold kann von der Platinelektrode leicht mit einer etwas Wasserstoffperoxyd enthaltenden KCN-Lösung heruntergelöst werden. H. Zellner.

Über die Möglichkeiten der acidimetrischen Berylliumbestimmung stellte V. K. Zolotuchin[2] Versuche an. Danach gibt die direkte Titration von neutralen 0,1 n Berylliumsulfatlösungen mit 0,1—0,2 n Bariumhydroxydlösung in Gegenwart von Phenolphthalein bei Siedetemperatur genaue Resultate. Dagegen wird bei der direkten Titration von Be-Salzlösungen mit KOH- oder NaOH-Lösung infolge Bilddung basischer Salze in der Kälte nur ein Titrationsgrad von 95,5%, bei Siedetemperatur von 97% erreicht. Auch das mit Jodid-Jodat in der Hitze gefällte Berylliumhydroxyd enthält basisches Salz. Eine weitere Berylliumbestimmung beruht auf der Reaktion: $Be(OH)_2 + 4\,KF = K_2(BeF_4) + 2\,KOH$. Man versetzt eine $Be(OH)_2$-Suspension, erhalten durch Fällung mit $Ba(OH)_2$ aus schwefelsaurer Be-Lösung, mit KF-Lösung und titriert das gebildete KOH mit 0,1 n HCl. Untersucht man den mit Jodat-Jodid erhaltenen $Be(OH)_2$-Niederschlag nach dem Fluoridverfahren, so findet man nur 96,5% des theoretischen Wertes infolge Anwesenheit basischen Salzes. A. Trofimow.

Magnesium, Calcium. *Bei der konduktometrischen Titration von Magnesium* mit Kaliumhydroxyd- oder Bariumhydroxydlösung werden, besonders in verdünnten Lösungen zu hohe Werte gefunden, wahrscheinlich infolge Adsorption von Alkali durch den Niederschlag. Dieser Fehler beträgt nach A. P. Toropov und G. B. Pasovskaja[3] bei Titration einer 0,1 n Magnesiumsulfatlösung etwa + 1,5%

[1] Analytica Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 332 (1951).
[2] Ž. anal. Chim. **6**, 246 (1951) [Russisch].
[3] Ž. anal. Chim. **6**, 115 (1951) [Russisch].

und steigt in verdünnteren Lösungen stark an. Die Verfasser empfehlen als Fällungsreagens eine Bariumhydroxydlösung, die mit *Magneson-II* (p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol) gesättigt ist. Dieser Farbstoff wird von dem ausfallenden Magnesiumhydroxyd bevorzugt adsorbiert und die Adsorption von Alkali wird unterdrückt. Man erhält dann in Magnesiumsulfatlösungen bis 0,01 n richtige Werte. Die Einstellung einer konstanten Stromstärke nach jeder Zugabe von Maßflüssigkeit erfolgt dabei auch schneller (20—30 sec) als bei Titration mit reiner Bariumhydroxydlösung. Stark verdünnten Magnesiumsulfatlösungen setzt man etwas Alkalisulfat zu, wodurch die Krystallisation des Bariumsulfats beschleunigt wird. Der Titer der Maßlösung wird gegen eine Magnesiumsulfatlösung von bekannter Konzentration eingestellt. W. Antoni.

Von E. Bovalini und E. Mannucci[1] wurde die durch L. R. Williams[2] für die *Bestimmung von Magnesium* empfohlene *volumetrische Schnellmethode* nachgeprüft. Bei dieser Methode wird, wie bei einigen anderen auch, das Magnesium durch einen gemessenen NaOH-Überschuß gefällt, der dann mit Säure zurücktitriert wird. Die Methode liefert zwar an sich gut reproduzierbare, wenn auch etwas zu niedrige Werte, versagt aber in Gegenwart von Calcium, obwohl dessen Hauptmenge gewöhnlich zu Beginn der Bestimmung beim Lösen der Substanz in Schwefelsäure abgetrennt wird. Die Werte fallen zu hoch (bis zu 10%) aus. Der Fehler wird hauptsächlich durch den Carbonatgehalt der Lauge und durch Absorption von CO_2 aus der Luft verursacht. Von der Ausschaltung dieser Fehlerquellen wird mit Rücksicht auf den dazu erforderlichen Aufwand abgeraten. Dafür wird empfohlen, die Ausgangssubstanz wie bisher mit H_2SO_4 zu behandeln, dann einem Teil der Lösung 2 Teile 95%igen Alkohol zuzusetzen und den Rückstand auf dem Filter mit 70 Vol-%igen Alkohol zu waschen. Der Fehler wird dann auf etwa + 1,5% ermäßigt. H. Mesech.

Ein spektrophotometrisches Verfahren der Calciumbestimmung läßt sich nach G. Schwarzenbach und H. Gysling[3] auf das Verhalten von Calcium-Ion gegen Murexid (NH_4-Salz der Purpursäure) gründen. Auf Zusatz von Ca^{2+} zu Murexid tritt ein auffallender Farbenwechsel von violettblau nach rot ein. Der Zusammenhang zwischen Farbe und p_{Ca}-Wert ist ähnlich wie der Zusammenhang zwischen Farbe und p_H-Wert bei einem acidimetrischen Indicator. Man kann also Murexid (Purpureat) als Ca-Indicator bezeichnen. Bei der Reaktion vereinigt sich 1 Mol Ca^{2+} mit 1 Mol Purpureat zu einem Komplex. Die Bildungskonstante dieses Komplexes wird bei verschiedenen p_H-Werten spektrophotometrisch ermittelt, ebenso werden die Werte für die entsprechenden Konstanten von Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} festgestellt.

H. Ostertag und E. Rinck[4] untersuchten, unabhängig von der Veröffentlichung von Schwarzenbach und Gysling, die *colorimetrische Bestimmung von Calcium mit Murexid* besonders in Gegenwart von Magnesium näher. Die Verfasser kamen zu folgenden Ergebnissen: Mit zunehmendem p_H-Wert der Lösung nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion zu, die Stabilität der Färbung ab. Als optimaler p_H-Wert wird ein solcher von etwa 6 vorgeschlagen, bei dem die Färbung bis zu 10 Tagen stabil bleibt. Die Anionen Chlorid, Sulfat, Acetat, Nitrat sind ohne großen Einfluß, doch ist die Empfindlichkeit der Reaktion in salpetersaurer Lösung höher als in den anderen, in schwefelsaurer Lösung am geringsten. Magnesium, das, als

[1] Ann. di Chimica **41**, 237 (1951).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 542 (1946).
[3] Helvet. chim. Acta **32**, 1314 (1949).
[4] Compt. rend. **231**, 1304 (1950).

Nitrat zugesetzt, die violette Färbung der reinen Murexidlösung nach kirschrot verschiebt, vermindert die Empfindlichkeit der Reaktion mit Calcium um bis zu $\frac{1}{3}$, von wo an ein weiterer Magnesiumzusatz ohne Einfluß ist. Beim p_H-Wert 6 liegt das Grenzverhältnis Mg/Ca bei 40. Es empfiehlt sich also, bei Gegenwart von Magnesium von vornherein einen genügenden Überschuß an Magnesiumnitrat zuzusetzen. Über den Einfluß anderer Kationen sind Untersuchungen in Aussicht gestellt. Bei einem Mischungsverhältnis von 3 ml Lösung, enthaltend 0,1—10 mg Magnesium, mit 10 ml 0,027%iger wäßriger Murexidlösung beträgt die Genauigkeit der Messung in 10 ml-Küvetten etwa 1% vom Calciumgehalt. A. Eichler.

Zink, Cadmium. *Für die nephelometrische Bestimmung sehr kleiner Zinkmengen* benutzt L. Bertiaux[1] die Tatsache, daß unter bestimmten Fällungsbedingungen 8-Oxychinolin mit Zinkmengen bis zu 1 mg Trübungen ergibt, die sich für eine nephelometrische Messung eignen. Die Zinklösung, die außer den Alkalien keine Fremdstoffe enthalten darf, wird mit Ammoniak (D = 0,925) bzw. HNO_3 gegen Methylorange neutralisiert und mit 1 Tropfen HNO_3 wieder angesäuert. Nach Zusatz von 10 ml 10%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung wird auf etwa 500 ml verdünnt und anschließend unter Rühren mit 5 ml Oxinlösung (20 g 8-Oxychinolin in 1 l 95%igem Alkohol) gefällt. Nach $\frac{1}{4}$ Std wird die entstandene Trübung mit einer in gleicher Weise mit bekannter Zinkmenge erhaltenen Trübung verglichen. Ist infolge zu hohen Zn-Gehaltes (über 1 mg) die Trübung nicht meßbar, so erhitzt man die Lösung 5 min zum schwachen Sieden und bestimmt das ausgefallene Oxychinolat in üblicher Weise gravimetrisch. W. Geilmann.

Zur Bestimmung von Zink mit Dithizon in Gegenwart von Kupfer beschreibt H. Barnes[2] ein Verfahren, bei welchem zunächst ein Teil des vorhandenen Kupfers mit einer Lösung von Dithizon in *Chloroform* ausgeschüttelt wird. Der in der wäßrigen Phase verbliebene Rest des Kupfers wird an Thiosulfat gebunden und stört dann nicht mehr bei der folgenden Extraktion des Zinks mit einer *Tetrachlorkohlenstoff*-Lösung von Dithizon. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0—5 μg Zink in Gegenwart von bis zu 15 μg Kupfer. 25 ml der Versuchslösung, 2 ml Pufferlösung (9,7 ml 0,1 m Citronensäure + 10,3 ml 0,2 m Natriumdihydrogenphosphatlösung) enthaltend, werden in einem 250 ml-Scheidetrichter 4 min lang mit 10 ml Dithizonlösung (20 mg/l in Chloroform) geschüttelt. Dann gibt man 4 ml 10%ige wäßrige Thiosulfatlösung zu, schüttelt um und läßt nach dem Absetzen die Chloroformschicht ablaufen. Zu der wäßrigen Schicht gibt man 10 ml Dithizonlösung (20 mg/l, in Tetrachlorkohlenstoff) und schüttelt 10 min lang. Nach dem Absetzen mißt man die Durchlässigkeit der CCl_4-Schicht in 1 cm-Küvette mit Grünfilter im Spekker-Absorptiometer. Auf Grund eines Blindversuches wird der Meßwert korrigiert und der Zn-Gehalt von der nicht ganz linearen Eichkurve abgelesen. Die optimale Fehlerbreite beträgt $\pm$ 0,2 μg Zn innerhalb des angegebenen Bereiches. Die Verwendung einer 0,04%igen Bromkresolgrünlösung als p_H-Indicator stört nicht. Schüttelzeit und p_H-Wert sollen genau eingehalten werden. H. Frey.

Die nephelometrische Mikrobestimmung von Cadmium, das als Kalium-tetrajodobrucin-cadmiat gefällt wird, und die Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung von Cadmium in biologischem Material beschreiben R. Fabre, R. Truhaut und und C. Bourdène[3].

Reagenzien. 1. KJ-Lösung. Man löst 50 g KJ in wenig Wasser und verdünnt auf 50 ml. 2. Brucinacetatlösung. Zu 24 g Brucin fügt man 5,5 ml Eisessig und

[1] Chim. anal. **33**, 59 (1951).

[2] Analyst (Lond). **76**, 220 (1951) (Marine Station, Millport, Schottland).

[3] Ann. pharmac. franç. **9**, 30 (1951).

10—20 ml Wasser und erhitzt am kochenden Wasserbad, bis sich die Base gelöst hat. Dann verdünnt man mit Wasser auf 10 ml.

Man fällt im p_H-Bereich 2—6. Die Endkonzentrationen des Kaliumjodids und des Brucins sollen 0,65—1 g auf 100 ml Probelösung betragen. 3 ml Probelösung versetzt man mit 3 Tropfen Brucinreagens und nach Mischung mit 1 Tropfen Kaliumjodidlösung. Nach 10 min schreitet man zur nephelometrischen Bestimmung. Diese führen die Verfasser nach Art elektrophotometrischer Absorptionsmessungen durch. Sie benutzen ein Photocolorimeter nach Bonèt-Maury, dessen Photozelle mit Hilfe eines Verlängerungsstückes verschoben wird, um die schädliche Lichtzerstreuung durch die suspendierten Niederschlagsteilchen zu vermeiden. Man verwendet rotes Licht. Bis 20 μg Cd auf 3 ml Lösung sind bestimmbar. Die Cadmiumwerte sind einer Eichkurve zu entnehmen. Diese verläuft bis 5 μg s-förmig. Von hier bis 20 μg bildet sie eine Gerade.

Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{3+} stören, Zn^{2+} stört nur in Mengen von über 1000 μg je ml. Na^+, K^+, Cl^- und SO_4^{2-} wirken in größerer Konzentration ausflockend auf den Cadmiumkomplex und begünstigen die Ausfällung von Brucinhydrojodid, dessen Löslichkeit sie herabsetzen. Auch Alkalisalze sind darum in größerer Konzentration schädlich.

Cadmiumbestimmung in biologischem Material (Harn, Blut und Organen). Zu 100 ml Harn fügt man 35 ml eines Gemisches aus 1 Teil Schwefelsäure und 2 Teilen Salpetersäure und läßt über Nacht stehen. Dann erhitzt man vorsichtig am Sandbad bis SO_3-Dämpfe entweichen und fügt hierauf in kleinen Anteilen ein Gemisch aus 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Perchlorsäure bis zur Entfärbung zu. — Zu Blut oder Organen fügt man das doppelte Gewicht Salpetersäure und läßt 12 Std einwirken. Dann erhitzt man mäßig am Sandbad bis zur vollständigen Verflüssigung der Masse und dampft auf $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolumens ein. Hierauf fügt man das doppelte Volumen Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch zu und läßt langsam am Sandbad reagieren. Schließlich vollendet man die Zersetzung durch ml-weisen Zusatz von Salpetersäure-Perchlorsäure-Gemisch. — Bei Entfärbung ist die organische Substanz zerstört, und man dampft vorsichtig ein, um Verflüchtigung von Cadmiumsalz zu vermeiden. Ist der Rückstand gefärbt, fügt man nach Erkalten einige Tropfen Salpetersäure zu und verdampft zur Trockne, ohne jedoch zu entwässern. Den Rückstand nimmt man mit 75 ml Wasser auf, fügt ein wenig Harnstoff zu, um gegebenenfalls vorhandene Nitrosylschwefelsäure zu zerstören und versetzt mit 5—10 ml gesättigter SO_2-Lösung zur Entfernung von Chlor- bzw. Chloratspuren. Überschüssiges SO_2 verjagt man durch Erhitzen. Schließlich filtriert man und läßt erkalten. Nun fügt man 2 g Natriumcitrat, dann 5 ml einer Kupfersulfatlösung, die 250 μg Cu je ml enthält, und einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Tetrabrom-phenolsulfophthalein zu und stumpft mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung ($p_H = 3$) ab. Hierauf erhitzt man zum Sieden, leitet während 5 min H_2S ein, stellt das Feuer ab, leitet weitere 5 min H_2S ein, fügt 1 Tropfen einer 5%igen $AlCl_3$-Lösung zu und läßt 12—24 Std stehen. Den abfiltrierten und mit H_2S-Wasser gewaschenen Niederschlag löst man in Königswasser und dampft am Wasserbad, gegebenenfalls unter Zusatz von Salpetersäure zur Beseitigung von Schwefel und organischen Resten, zur Trockne. Den Rückstand löst man in höchstens 20 ml Wasser, versetzt mit n Salzsäure bis zum Farbwechsel des obigen Indicators nach Orangegelb und mit 3 ml einer wäßrigen 5%igen Lösung von Kupferron. Durch Zugabe von verdünnter Säure bringt man auf den anfänglichen p_H-Wert und stellt dann für 2 Std in den Eisschrank. Hierauf schüttelt man 3mal mit 50 ml einer Äther-Chloroform-Mischung aus. Die wäßrige Cadmiumlösung versetzt man nach Abtrennung mit einigen Tropfen Königswasser und verdampft am Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand löst man in ganz wenig Wasser und stellt mit Hilfe eines

Universalindicatorpapieres auf $p_H > 3$ ein. Nach Filtration schreitet man zur Fällung und nephelometrischen Bestimmung von Cadmium in 3 ml der Lösung wie oben. R. Lang.

Die Bestimmung von einwertigem Quecksilber gründen F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Martín-Arenas[1] auf folgende Reaktionen: Quecksilber(I)-salze erleiden bei Zugabe von Kaliumrhodanid Disproportionierung: $4\ SCN^- + Hg_2^{++} \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{--} + Hg$

Das abgeschiedene Quecksilber wird im Überschuß von Kaliumrhodanid mit Eisen(3)-salzen oxydiert: $Hg + 4\ SCN^- + 2\ Fe^{+++} \rightarrow (Hg(SCN)_4)^{--} + 2\ Fe^{++}$.

Die Titration der gebildeten Eisen(II)-Ionen mit Kaliumbichromat gibt ein Maß für das vorgelegte Quecksilber(I)-salz.

Ausführung: Zu 20 ml einer 0,1—0,6 g Hg_2^{++} enthaltenden Lösung werden 20 ml 10 n H_2SO_4 und 8 ml 40%ige KSCN-Lösung gegeben. Bei kräftigem Schütteln fällt nach einigen Minuten das Quecksilber aus. Man löst es durch Zugabe eines Überschusses von 0,2 n $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt, jedoch völlig klar wird. Nach Hinzugabe von 5 ml 5 n Salzsäure, 40 ml m$HgSO_4$-Lösung und 10 ml Phosphorsäure (D = 1,75) wird unter Verwendung von 5 Tropfen einer 0,32%igen Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator mit einer 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. W. Bues.

Den mikrochemischen Nachweis von Quecksilber(II)-, Kupfer(II)- und Kobalt(II)-Salz, beruhend auf den Reaktionen dieser Salze mit *2-Isatoxim*, beschreiben V. Hovorka und L. Diviš[2]. 2-Isatoxim gibt mit Hg(II)-Salz in salpetersaurer bis ammoniakalischer Lösung einen rotvioletten, in Alkalihydroxyd löslichen, mit Cu(II)-Salz in mit Acetat gepufferter bis ammoniakalischer Lösung einen braunvioletten, in überschüssigem Ammoniak und Alkalihydroxyd löslichen und mit Co(II)-Salz in schwach ammoniakalischer oder alkalischer Lösung einen dunkelgrünen, in Ammoniak und Alkalihydroxyd leicht löslichen Niederschlag. Diese Reaktionen des 2-Isatoxims sind weit empfindlicher als die mit anderen Metallsalzen, weswegen sie den selektiven Nachweis von Hg, Cu und Co gestatten. Durch Veränderung der Acidität und durch Einführung von Komplexbildnern wird die Selektivität der Nachweise erhöht.

Zum Tüpfelnachweis tränkt man ein Blaubandfilter von Schleicher und Schüll mit einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von 2-Isatoxim und trocknet (Isatoximpapier) oder man tränkt das Papier mit einer 0,1%igen Lösung von 2-Isatoxim, die 30 g Natriumacetat auf 100 ml enthält (Isatoxim-Acetatpapier) und trocknet. — *Zum Quecksilbernachweis* bringt man 1 Tropfen der zu prüfenden schwach salpetersauren Lösung auf 2-Isatoximpapier. Ein roter Ring oder Fleck zeigt Hg an. Die Erfassungsgrenze sinkt mit der Acidität (10 μg Hg bei 0,2 n HNO_3, 0,2 μg Hg in ammon. Lösung je Tropfen). In Gegenwart anderer Metalle mischt man die Probelösung mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Seignettesalzlösung, tüpfelt mit dieser Mischung auf 2-Isatoxim-Acetatpapier und wäscht die Mitte des noch feuchten Tupfens mit der Tartratlösung aus. Ein bleibender karminroter Fleck zeigt Hg an (Erfassungsgrenze 0,1 μg Hg). Vor den Nachweisoperationen sind überschüssige Halogenide und Thiosulfat durch Fällung mit Ag^+ und Filtration zu entfernen. — *Zum Kupfernachweis* tüpfelt man mit der etwa neutralen Probelösung auf 2-Isatoxim-Acetatpapier. Im positiven Falle entsteht ein brauner Fleck (Erfassungsgrenze 0,5 μg Cu). Die Empfindlichkeit wird erhöht, wenn man den Tupfen in Ammoniakdämpfe hält. Es entsteht dann ein violetter Fleck oder Ring (Erfassungsgrenze 0,1 μg Cu). In Gegenwart der tausendfachen Menge aller

[1] An. Real. Soc. españ. Fisic. Quim. Ser. B, **46**, 169 (1950).
[2] Coll. Československ. chem. Commun. **15**, 589 (1950).

anderen Metalle, mit Ausnahme von Co, ist Kupfer wie folgt nachzuweisen: Man neutralisiert 1 Tropfen der Probelösung mit festem Kaliumhydrocarbonat, fügt 1 Tropfen kalt gesättigter Seignettesalzlösung und 1 Tropfen konzentrierter Kaliumjodidlösung zu und tüpfelt mit der Mischung auf 2-Isatoxim-Acetatpapier. Man wäscht den Tupfen mit konzentrierter Tartratlösung aus. Violetter Ring bei Anwesenheit von Cu (Erfassungsgrenze 0,1 μg Cu). — *Zum Nachweis von Kobalt* tüpfelt man auf 2-Isatoximpapier und setzt den Tupfen der Einwirkung von Ammoniakdämpfen aus. Es entsteht ein grüner Ring oder Fleck bei Anwesenheit von Co (Erfassungsgrenze 0,3 μg Co). Hg^{2+} maskiert man mit KJ. In Gegenwart der Ionen von Ag, Zn, Cd, Pb, Bi, Tl, Sn, Sb und U setzt man vor dem Tüpfeln Tartrat zu. Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} und Cr^{3+} stören. R. Lang.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. H. Bahlsen: *Das Wasser, Betrachtungen über seine Verwendung für häusliche und industrielle Zwecke.* 144 Seiten mit 20 Abbildungen. Verlag R. Oldenbourg, München 1952. Preis geb. DM 15,—.

Nach einleitenden Angaben über die verschiedenen Wasserarten werden zunächst die physikalischen Eigenschaften des Wassers wie Schmelzpunkt, Dampfdruck, Dichte, Leitfähigkeit usw. besprochen. Dann werden chemische Eigenschaften wie Zusammensetzung, Dissoziation, Hydrolyse und in einem besonderen Abschnitt die Härte des Wassers erörtert. Bei dem Abschnitt über die Anforderungen an das Wasser sei auf die Angaben über Geschmacksuntersuchungen und die Anforderungen des Nahrungsmittelgewerbes hingewiesen. Abschließend werden die Aufbereitung des Wassers und Korrosionserscheinungen besprochen. Denjenigen, die allgemeine Angaben über das Wasser suchen, besonders Interessenten aus der Backwarenindustrie, sei das Buch empfohlen. Die Ausstattung ist vorzüglich.

F. Sierp: *Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser.* 328 Seiten und 20 Abbildungen. Verlag von R. Oldenbourg, München 1951. Preis Halbleinen DM 33,—.

F. Sierp hat die neunte Ausgabe der Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, die gemeinsam vorbereitet, gebilligt und veröffentlicht wurde, durch The American Public Health Association und The American Water Works Association, ins Deutsche übertragen. Von der erstgenannten Organisation gehörten dem gemeinsamen Herausgabe-Komitee A. M. Buswell, W. L. Mallmann und J. F. Norton an, von der zuletzt genannten W. D. Hatfield, H. A. Leverin und M. C. Schwartz. Herausgeber war G. E. Symons.

Jeder im Wasserfach Tätige wird mit Sorgfalt die ausgedehnten amerikanischen Erfahrungen auf diesem Gebiet berücksichtigen. Es ist daher dankbar zu begrüßen, daß dieses Standardwerk nunmehr in deutscher Sprache allen Interessierten nutzbar gemacht worden ist. Sein erster Teil umfaßt die physikalische und chemische Untersuchung des Wassers, dann folgt die Untersuchung von Abwasser und Schlamm. Daran schließt sich im dritten Teil die mikroskopische Untersuchung von Wasser, Abwasser, Schlamm und Boden-Sedimenten. Im vierten Teil wird die bakteriologische Untersuchung von Wasser besprochen. Im Anhang werden Methoden wiedergegeben, die nicht als Standardmethoden festgelegt worden sind, aber besonderes Interesse besitzen. Ferner befinden sich hier Angaben über genormte

Chemikalien und die Zusammensetzung der üblichen Laboratoriums-Reagenzien. In diesem Zusammenhang sei für eine zukünftige neue Auflage der Wunsch nach Angaben darüber ausgesprochen, welche in Deutschland beziehbare Chemikalien den vorgeschriebenen amerikanischen entsprechen. Auch sollte die Zahl der Abbildungen amerikanischer Apparate erhöht werden. Schließlich ist zu sagen, daß die Ausstattung ausgezeichnet ist. Das Buch wird weiteste Verbreitung finden.

Carl Kröger: *Grundriß der technischen Chemie II: Technische anorganische Chemie.* 181 Seiten mit 155 Figuren. *III: Technische Elektrochemie und Metallurgie.* 167 Seiten mit 158 Figuren. Verlag Vandenhoek & Ruprecht, Göttingen 1951. Preis kart. Teil II DM 12,80, Teil III DM 12,80.

Nachdem im I. Teil die Verfahrenstechnik einheitlich dargestellt worden ist, behandelt der erste Abschnitt des Teiles II die Stoffveredlung durch physikalische Arbeitsvorgänge wie Lösen, Kristallisieren, Tieftemperaturfraktionierung sowie durch chemischen Umsatz von Beimengungen wie bei der Wasserreinigung. Im II. Abschnitt werden Stoffumwandlungen besprochen von homogenen wie heterogenen Reaktionen. Bei den ersten werden Gas- und Flüssigkeitsreaktionen erörtert, bei den zweiten Gas-Flüssigkeitsreaktionen, Reaktionen gesättigter Lösungen, Aufschluß fester Stoffe, thermische Zersetzung fester Stoffe sowie Reaktionen fester Stoffe mit Gasen. Der II. Teil wird abgeschlossen mit der Besprechung katalytischer Reaktionen und Kernreaktionen.

Im III. Teil werden zunächst elektrochemische Prozesse abgehandelt wie die Elektrolyse von Lösungen und die Schmelzelektrolyse. Dann folgt die Erörterung von metallurgischen Prozessen, und zwar zunächst die physikalischen Gewinnungs- und Verarbeitungsverfahren wie Sortieren, Mischen, Schmelzen, Destillieren. Anschließend werden Reaktionen in fester Phase, Flüssigkeitsaufschlüsse, Schmelzreaktionen, Reduktionsaufschlüsse, thermische Zersetzungsreaktionen sowie Gas-Festkörper-Reaktionen besprochen.

Aus dieser Übersicht der Anordnung des Stoffes ist zu erkennen, daß abweichend von der üblichen Darstellung der Technologie der physikalische und chemische Reaktionstyp als Einteilungsprinzip gewählt wurde. Dadurch wird es möglich, eine überaus große Zahl der verschiedensten Herstellungsverfahren zu besprechen. Doch muß die Tatsache, auf die bereits der Verfasser hingewiesen hat, daß z. B. zusammengesetzte Verfahren dabei in ihre Einzelprozesse aufgelöst werden und an verschiedenen Stellen nachgelesen werden müssen, stark beachtet werden. Wenn auch eine Beschreibung des Verfahrens-Schemas bei der Grundreaktion erfolgt, so wird dadurch das Lesen der Bücher doch nicht unwesentlich erschwert. Auch ist es notwendig, daß bei dieser Anordnung alle vorhergehenden Bände zur Verfügung stehen. Besonders hervorzuheben sind die zahlreichen, den Ingenieur interessierenden Angaben, wie z. B. Größe der verwendeten Behälter, Energieverbrauch, während die eigentlichen chemischen Angaben kürzer behandelt werden. Für den in Frage kommenden Leserkreis wird jedoch die Fülle der Angaben von besonderem Wert sein. A. Gehring.

Für die colorimetrische Bestimmung von Kalium in Bodenlösungen und Extrakten verwendet M. Y. Shawarbi[1] das Dipikrylaminverfahren von E. Amdur[2], das etwas modifiziert wurde. Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Na, PO_4 wirken in den Mengen, wie sie im Boden vorkommen, nicht störend, PO_4 ist auch in größerer Menge unschädlich, der störende Einfluß von Natrium beginnt, wenn es in mehr als der 5fachen Menge gegenüber dem Kalium vorhanden ist. Als Reagens dient eine Lösung von 0,55 g Lithiumcarbonat und 3 g Dipikrylamin in 100 ml Wasser,

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 366 (1951).

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 731 (1940).

die auf 50° erhitzt, nach 24stündigem Stehen filtriert, auf 500 ml verdünnt und dann bei 50° mit feuchtem Kaliumdipikrylaminat gesättigt wird. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden nicht abfiltriert. Bei *Kaliumgehalten von* 50—400 *µg* verdampft man 1 ml der zu untersuchenden Lösung in einem Zentrifugierrohr zur Trockne, fügt nach dem Abkühlen genau 1 ml frisch filtriertes Reagens zu, filtriert den Niederschlag nach 2stündigem Stehen durch ein Filterstäbchen, füllt 0,2 ml des Filtrates auf 50 ml auf und mißt die Farbe. — *In Lösungen mit* 10—100 *µg K* arbeitet man zunächst wie angegeben, verwirft aber das Filtrat, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in einigen Millilitern Aceton, ergänzt die Lösung mit Wasser auf 50 ml und mißt die Farbe. Der Verfasser verwendet zur Farbmessung das Lovibond-Schofield-*Tintometer*, für das die Eichkurven angegeben werden. H. Zellner.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure *im Boden, in Superphosphaten, in Thomasschlacke und Rohphosphaten* stellten J. H. Hamence und G. Taylor[1] an. Aus den Ergebnissen sei erwähnt, daß das Ausschüttelungsverfahren mit 2%iger Citronensäure als Lösungsmittel um so höhere Resultate liefert, je feiner die Probe ist. Außerdem löst sich auch um so mehr, je mehr Lösungsmittel man im Verhältnis zur Probe anwendet. Mit Ammoniumcitrat werden verschiedene Resultate erhalten, je nachdem man mit ammoniakalischer oder neutraler Lösung arbeitet. In der letzten geht im allgemeinen mehr Phosphat in Lösung. Rohphosphate (Mineralphosphate) sind in neutraler Citratlösung sehr wenig löslich. Man kann diese deshalb besser als 2%ige Citronensäure zur Feststellung von Mineralphosphat in Phosphatmischungen benutzen. Die Auflösung in 2%iger Citronensäure sollte nach Meinung der Verfasser bei der Untersuchung von basischen Schlacken herangezogen werden.

Die direkte Phosphatbestimmung in der Citratlösung mit Magnesiamixtur gibt nach den Erfahrungen der Verfasser immer zu hohe Resultate. Die Fehler können 1—2% betragen und sind wahrscheinlich auf die Mitfällung von Calciumcitrat zurückzuführen. In den Citratlösungen sollte man also zunächst als Phosphormolybdat fällen, den Niederschlag in Ammoniak lösen und dann erst als Magnesiumpyrophosphat bestimmen. Die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des abfiltrierten und gewaschenen Molybdatniederschlages mit Lauge (eventuell nach Zusatz von Formaldehyd zur Bindung des Ammoniaks) liefert besonders für Superphosphat sehr befriedigende Resultate. Lösliche Kieselsäure stört. H. Mesech.

Die Analyse der Handelssorten von Natriumtriphosphat, das als Hauptbestandteil (75—95%) $Na_5P_3O_{10}$ enthält, beschreiben B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe[2]; als Nebenbestandteile werden noch Pyrophosphat, Trimetaphosphat, Orthophosphat und glasiges Metaphosphat erfaßt. Das letztere bestimmen sie mit der Benzidin-Methode, die bei Gehalten über 0,5% etwas abgeändert werden muß. Enthält die Probe weniger als 0,5% glasiges Metaphosphat, so muß es nicht abgetrennt werden. Das Analysenverfahren eignet sich zur Untersuchung von Proben mit Höchstgehalten von 4% Na_2HPO_4 und 4% glasigem Metaphosphat. Die Reihenfolge im Analysengang ist folgende:

1. *Bestimmung von glasigem Metaphosphat.* a. Die Lösung von 1 g Muster mit 20 ml Wasser versetzt man in einer 50 ml-Zentrifugierflasche mit 20 ml 2 n Salzsäure und sodann mit 5 ml Benzidinreagens (20 g B. reibt man mit 30 ml konz. Salzsäure an, löst mit Wasser zu 500 ml und verwendet die geklärte Lösung nach 12 Std.). Falls ein Niederschlag von Metaphosphat entsteht, trennt man das im folgenden (siehe 2)

[1] Chem. and. Ind. **1950**, 799.

[2] Analyst (Lond.) **76**, 230 (1951) (Albright and Wilson Ltd. Oldbury, Birmingham).

zu untersuchende Filtrat vom Niederschlag durch Zentrifugieren und Dekantieren ab, kocht den Niederschlag mit 50 ml 3 n Schwefelsäure 45 min lang, kühlt, füllt auf 100 ml auf, filtriert vom ausgeschiedenen Benzidinsulfat und bestimmt den Phosphatgehalt des Filtrates colorimetrisch als Orthophosphat nach 2.

b. Bei einem Metaphosphatgehalt von über 0,5% löst man 1 g Probe im 50 ml-Zentrifugierglas mit 15 ml Wasser und 20 ml 2 n Salzsäure und setzt unmittelbar für je 1% des vorher bestimmten Metaphosphats 0,15 ml Benzidinreagens zu. Man rührt 1 min, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag dekantierend 4mal mit je 7 ml Wasser. Der Niederschlag wird verworfen und die Flüssigkeit in einen 250 ml-Becher übertragen, der 15,7 ml 2 n Salzsäure und 7 g Zinkacetat-Dihydrat enthält. Nach Rühren und völligem Lösen setzt man 22 ml n Natronlauge zu und behandelt weiter wie später bei 3. angegeben.

2. *Orthophosphat* bestimmt man colorimetrisch. In eine von zwei gleichgroßen 50 ml-Nessler-Röhren gibt man 50 ml der Standard-Farbvergleichslösung, in beide 27 ml Salpetersäure (500 ml Säure D 1,42 auf 2700 ml verdünnt) und 20 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Man titriert aus der Bürette rasch mit der unbekannten Lösung, bis Farbgleichheit erreicht ist. Man muß so rasch arbeiten, daß kein Niederschlag ausfällt. Als Farbstandard dient eine Lösung von 3 g Eisenalaun in 85 ml konz. Salzsäure, die auf 1000 ml verdünnt und sodann mit weiteren 100 ml konz. Salzsäure und 900 ml Wasser versetzt wird. Die Lösung wird mit einer Lösung von 0,02000 Na_2HPO_4/100 ml wie beschrieben eingestellt.

3. *Bestimmung von Pyrophosphat und Triphosphat* (Tripolyphosphat). 1 g einer gesonderten, bei 120° getrockneten Einwaage löst man in einem 250 ml-Becher in 20 ml Wasser und gibt 36 ml 2 n Salzsäure mit 7 g Zinkacetat-Dihydrat hinzu. Nach vollkommener Lösung fügt man 22 ml n-Natronlauge unter starkem Rühren langsam innerhalb 20 min tropfenweise zu und rührt dann noch 25 min lang weiter. Nach 15 min langem Stehen bringt man den Niederschlag mit Hilfe von Mutterlauge in einen Sinterglastiegel und wäscht mit etwa 70 ml 99%igem Alkohol aus. Das Filtrat prüft man auf Trimetaphosphat (siehe 4), den Niederschlag trocknet man 30 min lang bei 130—140°, glüht dann etwa 30 min lang bei 460—480° und wägt die Summe von $Zn_2P_2O_7$ und $Zn_2NaP_3O_{10}$. Nach Wiederauflösen bestimmt man die Menge Zink nach der Oxinmethode und kann daraus die Gehalte von Pyro- und Triphosphat berechnen.

4. Das Filtrat von der vorausgehenden Untersuchung 3 kocht man mit 50 ml 3 n Schwefelsäure 1 Std lang, um Trimetaphosphat zu hydrolysieren. Nach Verdünnen auf 100 ml im Meßkolben bestimmt man die Summe von ursprünglich vorhandenem und von neu gebildetem Orthophosphat colorimetrisch wie unter 2. und rechnet das zuvor bestimmte ursprüngliche Orthophosphat ab. H. Zellner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Penicillin. *Für die Bestimmung in Kulturlösungen* schlagen R. Brunner und Inge Spielmann[1] an Stelle der nicht sehr zuverlässigen biologischen Teste ein jodometrisches Verfahren nach Extraktion mit Butylacetat vor. Man nimmt 250 ml der mycelhaltigen Kulturflüssigkeit und fällt bei 10—15° mit 4 ml 25%iger $CaCl_2$- und 3 ml 25%iger Aluminiumsulfatlösung. Von dem Filtrat werden 50 ml nach Zusatz von 0,5 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Cetyltrimethylammoniumbromid (Cetal) mit 100 ml Butylacetat und 50 ml Glycinpuffer von p_H 1,8 2 min extrahiert[2]. Die Butylacetatphase filtriert man durch ein trockenes Filter und extrahiert sie 3mal mit n/15 Phosphatpuffer p_H 8. Die 3 wäßrigen Extrakte werden gesondert einer jodometrischen Bestimmung unterworfen, indem man einen aliquoten Teil,

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 44 (1951).

[2] Glycinpuffer: 18 g Glykokoll + 14 g NaCl + 20 ml HCl (1,19) auf 1 Liter verdünnt.

meist 0,5 ml, zuerst mit 2,5 ml 0,5 n Natronlauge, dann nach 15 min mit 2,5 ml 0.5 n Salzsäure und 2,5 ml Phosphatpuffer p_H 6,4 versetzt. Darauf gibt man 5 ml 0,01 n Jodlösung zu, läßt 20 min im Dunkeln stehen und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung und Stärke zurück. Die Differenz gegen einen gleicherweise angesetzten Leerwert, multipliziert mit 636, ergibt die Einheiten an Penicillin G an. Es werden pro Molekül 9,3 Atome Jod verbraucht. Für die anderen Penicilline sind die Umrechnungsfaktoren nicht wesentlich verschieden. Bei Zusatzversuchen ergibt sich gegenüber dem berechneten Wert eine Ausbeute von 98,0%, gegenüber dem biologisch bestimmten Wert eine Ausbeute von 94,6%. Auch Lösungen von Dihydropenicillin F und Mischungen von G, F und K lassen sich einwandfrei analysieren.

Zur Bewertung von Penicillinpräparaten kann nach A. Luszczak und W. Reinhart[1] die U.V.-Absorptionsmessung an Stelle der biologischen Methode verwendet werden. Es wird die Extinktion bei 2850 und 3220 Å gemessen. Der Quotient E 2850/3220 ist, allerdings mit ziemlichen Schwankungen, der biologischen Auswertung gleich. Die Umrechnung auf Oxford-Einheiten pro g erfolgt nach der Gleichung: $E_g = 2{,}29 \cdot E\,2850/E\,3220 + 0{,}24$. Ist der so errechnete Wert kleiner als 0,9 so erfolgt die Berechnung nach der Gleichung: $E_g = 1 - 0{,}156 \cdot E\,3220$. Dies ist bei gealterten, d. h. verdorbenen Lösungen der Fall.

Die Untersuchungen zur jodometrischen Bestimmung von Penicillin durch K. Ilver. O. J. Johansen u. F. Reimers[2] ergaben, daß die KJ-Konzentration in der Lösung von Bedeutung für das Versuchsergebnis ist. Je höher die KJ-Konzentration ist, desto unabhängiger ist die Jodaufnahme von dem p_H-Wert. Am besten arbeitet man bei der Titration von Na- und K-Penicillin oder von Procain-Penicillin bei etwa p_H 5 und einer Temperatur von 19—21°. Unter diesen Bedingungen ist auch der Leerwert am geringsten. Für hydrolysierte Lösungen sollte der p_H-Wert nicht unter 2 sein. Man verwendet Phthalat- oder Acetatpuffer p_H 4,5 bis 4,6 und 0,05 n Jodlösungen.

Über eine jodometrische und polarimetrische Methode der Penicillinbestimmung berichtet B. Örtenblad[3]. Die jodometrische Bestimmung beruht darauf, daß aktives Penicillin kein Jod aufnimmt, während alkaliinaktiviertes Penicillin Jod verbraucht.

Ausführung: Zu einer Lösung, welche ungefähr 2,5 mg Natriumbenzylpenicillin enthält (dies entspricht etwa 4000 Einheiten, Minimum 800 und Maximum 6000 Einheiten), die in 5 ml schwachem Puffer oder in Wasser gelöst sind, gibt man in dem einen Falle 5 ml 0,3 m Phthalatpuffer (p_H 4,5) und 10 ml 0,01 n Jodlösung, verschließt sofort, läßt 20 min im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen und titriert den Überschuß an Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. Zu einer 2. Probe gibt man 1 ml n Natronlauge und nachdem die Mischung 20 min bei Raumtemperatur gestanden hatte, 5 ml Pufferlösung, 1 ml n Salz- oder Schwefelsäure und 10 ml Jodlösung. Die Flasche bleibt ebenfalls verschlossen 20 min im Dunkeln stehen und wird dann mit Thiosulfat titriert. Auch zur Bestimmung von Procain-Penicillin ist der Phthalatpuffer von p_H 4,5 brauchbar, aber p_H 4,3 ist vorzuziehen. Wenn die Untersuchung an unreinen Lösungen ausgeführt wird, bei welchen der Leerwert viel Jod verbraucht, muß die Jodmenge auf 10—20 ml erhöht werden. Die Titrationsdifferenz beider Bestimmungen dividiert durch 100 gibt die mg-Äquivalente von Jod, die durch das Penicillin verbraucht wurden. Hieraus läßt sich die Penicillinmenge berechnen. Der p_H-Wert des Ansatzes ist von größter Bedeutung, ebenso die Temperatur. Nur bei 25° C werden quantitative Ausbeuten erhalten. Zwischen p_H 4 und 5

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 85 (1951).

[2] Acta pharmac. internat. **1**, 225 (1950).

[3] Acta chem. scand. (København.) **4**, 518 (1950).

bleiben die Ergebnisse gleich und je nach der Art des Penicillinpräparates werden zwischen 7,2 und 8,3 Äquivalente Jod für 1 Mol Penicillin verbraucht. Zwischen p_H 4 und 5 ist die Zeit für den Reaktionsablauf nicht sehr wesentlich. Bei Reihenuntersuchungen ergab sich, daß 65% aller Untersuchungen den Fehler von $\pm$ 1,5% und 95% der Untersuchungen nicht $\pm$ 3% überschritten. Es ist anzunehmen, daß ganz reines Penicillin genau 8 Äquivalente Jod verbraucht. Es entspricht also 1 ml 0,01 n Thiosulfat 742 Einheiten Benzylpenicillin oder 0,445 mg Benzylpenicillin-Natrium oder 0,712 mg wasserfreiem Benzylpenicillin-Procain. Ein Vergleich der polarimetrischen Methode mit der jodometrischen Methode ergab im allgemeinen eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Es ist zu beachten, daß die polarimetrische Methode sehr unspezifisch ist und nur bei reinen Substanzen angewendet werden sollte. Nach der Inaktivierung mit 0,4 n NaOH-Lösung bleibt ein Teil der Drehung übrig, d. h. es wird nicht alles Penicillin inaktiviert, je nach der Zeit der Inaktivierung. Das übrigbleibende Penicillin kann sowohl durch Polarisation wie jodometrisch und biologisch bestimmt werden. Die Ergebnisse entsprechen einander. Auch bei Nährbrühen ist die jodometrische Bestimmung meistens brauchbar. In einzelnen Fällen ergab sich eine Abweichung von $\pm$ 25% gegenüber der biologischen Bestimmung. Hier genügte es, die Nährlösung bei p_H 2 mit Chloroform zu schütteln, um in der übrigbleibenden wäßrigen Lösung das Penicillin mit genügender Genauigkeit jodometrisch bestimmen zu können. Für die spezifische Drehung wurde für das wasserfreie Benzylpenicillin in 1%iger Lösung zwischen p_H 5 und 7 + 301° angenommen, für Procain-Penicillin + 173°. Aus der zuerst angegebenen Drehung berechnet sich eine spezifische Drehung von + 240° für das N-Äthylpiperidinsalz des Benzylpenicillins. Der Diisopropylester zeigt eine spezifische Drehung von + 241°, welches einer Drehung von + 296° für das Natriumsalz entspricht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten. K. Hinsberg.

Zur quantitativen Penicillinbestimmung verwenden A. L. Jaroslavcev und A. N. Klimov[1] in Anlehnung an die Arbeiten von Scudi[2] die colorimetrische Methode mit N-(1-Naphtyl-4-azobenzol)-äthylendiamin, das mit Penicillin ein gefärbtes Kondensationsprodukt gibt, das aus dem Reaktionsgemisch extrahiert wird. Die Intensität der Färbung wird mit einem Stufenphotometer oder photoelektrischem Colorimeter ermittelt. Für die Bestimmung werden folgende Reagenzien benötigt: 1. N-(1-Naphtyl-4-azobenzol)-äthylendiamin[3], durch Lösen von 100 g in 150 ml Benzol. Die Lösung wird vor dem Gebrauch mit den gleichen Mengen 0,05 n Natronlauge und Wasser gewaschen und mit 10%iger Na_2SO_4-Lösung getrocknet. 2. Glycinpuffer p_H 2, durch Lösen von 60 ml 0,2 n Glycinlösung in 0,2 n NaCl-Lösung (15,01 g Glycin und 11,7 g NaCl in 1 l Wasser) und 54 ml 0,2 n HCl. 3. Essigsäurelösung in Benzol: 5 ml Eisessig werden in 1 l Benzol gelöst. 4. Extraktionslösung, bestehend aus 3 Teilen Benzol und 1 Teil Butylalkohol oder Isobutylalkohol. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt nach der Eichkurve. — Eine Reihe von graduierten Reagensgläsern wird mit 2,5 ml Pufferlösung und 12,5 ml Chloroform gefüllt und dann werden je 2 ml Standardlösung des Na-Salzes von kristallinem Penicillin G mit einem Gehalt von 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100 und 120 μg zugegeben. Man schüttelt die Gläser 2 min lang, trennt die wäßrige Schicht und trocknet die Chloroformschicht mit 1—2 g Na_2SO_4. 10 ml der Chloroformlösung werden in einem Scheidetrichter, welcher 10 mg Reagens in 15 ml Benzol enthält, gebracht und mit 3 ml benzolischer Essigsäurelösung geschüttelt. Nach 3 Std schüttelt man das Reaktionsgemisch 10 sec lang mit 12 ml 0,05 n Natronlauge, trennt die Schichten

[1] Ž. Obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **20**, 2279 (1950) [Russisch].

[2] J. of. Biol. Chem. **164**, 183 (1946).

[3] Synthese der Verbindung vgl. A. L. Jaroslavcev, Ž. obšč. Chim. **20**, 2274 (1950).

und zieht die wäßrige alkalische Schicht 2mal mit je 10 ml Chloroform aus. Man versetzt nun die wäßrige alkalische Schicht mit 0,5 ml konz. Salzsäure, wobei ein himbeerrotes Kondensationsprodukt entsteht, das man mit 10 ml Butylalkohol-Benzolgemisch extrahiert. Der Auszug wird mit 2 ml Salzsäure-Alkoholgemisch (5 ml konz. Salzsäure in 100 ml Alkohol) versetzt. Nach 15 min wird die Farbintensität im Stufenphotometer oder photoelektrischem Colorimeter unter Verwendung eines Filters mit Schwerpunkt bei 540 mμ gemessen. Die Farbintensiät ist proportional dem Penicillingehalt in der Lösung. Die Methode wurde angewandt bei der Penicillinbestimmung im *Harn*, in Fertigware und in Zwischenprodukten der Herstellung. A. Trofimow.

Zur volumetrischen Bestimmung von Streptomycin und Dihydrostreptomycin empfehlen R. Delaby und F. Stephan[1] zwei verschiedene Reaktionen. Sie haben gefunden, daß Streptomycin mit Nesslers Reagens in Gegenwart von Kaliumjodid in der Kälte einen weißen Niederschlag bildet, der sehr bald gelb wird und über Grau unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Schwarz übergeht. Dihydrostreptomycin gibt unter diesen Bedingungen einen weißen, gelb werdenden Niederschlag, der in KJ-Lösung vollkommen löslich ist. Quecksilber wird erst in der Hitze abgeschieden. Die Reaktion mit Streptomycin ist quantitativ und stöchiometrisch, und es entspricht 1 Mol Streptomycin 2 Hg bzw. 4 Jod, 1 ml 0,05 n Jodlösung 19,2 mg, $CaCl_2$-Doppelsalz des Streptomycins, wenn das ausgeschiedene Quecksilber mit Jod titrimetrisch erfaßt wird. Der theoretische Wert ist 18,7 mg. — Streptomycin und Dihydrostreptomycin reduzieren bei 45—50° innerhalb 1 Std Kaliumperjodat bei p_H 5 zu Jodat ohne Bildung von Jod. Der Überschuß des Oxydationsmittels kann durch Arsenit entfernt und der Überschuß an Arsenit jodometrisch ermittelt werden. 1 Mol Dihydrostreptomycin verbraucht 15 Mole (30 Äquiv.) KJO_4. 1 ml 0,1 n Perjodatlösung entspricht daher 4,983 mg Streptomycin-Calciumchloriddoppelsalz $[(C_{21}H_{39}O_{12}N_7 \cdot 3\ HCl)_2CaCl_2$, M. G. 1461,4] oder 4,62 mg Dihydrostreptomycintrichlorhydrat $[(C_{21}H_{41}O_{12}N_7 \cdot 3HCl)$ M. G. 693].

Durch eine Differenzbestimmung kann der Dihydrostreptomycingehalt in Handelspräparaten bis herunter zu 2% mit einem Fehler von $\pm 2\%$ bestimmt werden. Die physikalischen Konstanten der verwendeten reinen Präparate und die Strukturformel sind im Original angegeben.

Die nephelometrische Methode zur Bestimmung von Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin und Terramycin im *Capillarblut* und anderen Körperflüssigkeiten nach E. E. Osgood und D. M. Graham[2] bzw. E. E. Osgood[3] gibt nach neuen Versuchen von C. M. Whitlock jr., A. D. Hunt jr. und S. G. Tashman[4] auch in großen Verdünnungen bei *Serum*, *Harn* und *Liquor* befriedigende Resultate. Es werden Zusatzversuche angeführt und die Ausbeuten bestimmt. Das Verfahren wird als einfach, zuverlässig und genau empfohlen.

p-Aminohippursäure kann nach C. Brun[5] ähnlich den Sulfonamiden durch Kupplung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lösung als Schiffsche Base bestimmt werden. Die einfache und zuverlässige Methode kann bei der Untersuchung des Nierenclearance oder zur Prüfung der Tubulus Exkretion verwendet werden. Das Reagens besteht aus einer Lösung von 10 g p-Aminodimethylamino-

[1] Ann. pharmac. franç. 8, 513 (1950).
[2] Amer. J. Clin. Path. 17, 93 (1947).
[3] J. Labor. a. Clin. Med. 32, 446 (1947).
[4] J. Labor. a. Clin. Med. 37, 155 (1951).
[5] J. Labor. a. Clin. Med. 37, 955 (1951).

benzaldehyd in 600 ml 93%igem Alkohol, die man, nach Zusatz von 40 ml 2 n Salzsäure, mit Wasser auf 1000 ml auffüllt. Bei hohen Konzentrationen an p-Aminohippursäure (20—60 mg%) gibt man in 10 ml des alkoholischen Reagenses 50 mm^3 Plasma; es entwickelt sich sofort eine gelbe Farbe, die bei 465 mμ colorimetriert wird. Um Eiweißfällungen zu vermeiden, muß bei Zugabe des Plasmas heftig gerührt werden. Ist die Konzentration im Plasma gering (0,5—5,0 mg%), so enteiweißt man 1 ml Plasma mit 8 ml Zinksulfatlösung (12,5 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 125 ml 0,25 n H_2SO_4 dest. Wasser ad 1 Liter) und 1 ml 0,75 n Natronlauge nach Somoghyi und mischt 3 ml klares Zentrifugat mit 3 ml Ehrlichs Reagens. Harn kann ohne jede Vorbereitung sofort analysiert werden, er muß aber meistens etwa 25fach verdünnt werden. Vor der Injektion von p-Aminohippursäure müssen Leerwerte mit Plasma und Urinproben angestellt werden.

Mit der vorgeschriebenen Technik wird ein p_H-Wert von 1,5 erreicht, die Farbe ist zwischen p_H 1 und p_H 2 konstant; die Ausbeute quantitativ. Mit geringen Modifikationen ist die Methode auch zur Bestimmung anderer p-Aminoverbindungen, z. B. Sulfonamino- und p-Aminosalicylsäure geeignet. K. Hinsberg.

Die spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Tromexan *in Plasma und Serum* von F. Rieders und C. M. Gruber jr.[1] beruht auf der Löslichkeit von 3,3' (4-Oxycumarinyl)acetat (Tromexan) in 2,2,4-Trimethylpentan, in dem es in Mengen von 0,005—0,2 mg bei 310 mμ im Beckman-Spektrophotometer direkt bestimmbar ist. Ausführung: Bei einem Tromexangehalt von 0,005—0,2 mg in 1 ml schüttelt man 1 ml Plasma oder Serum mit 5 ml (bei einem Gehalt über 0,2 mg mit 10 ml) 2,2,4-Trimethylpentan und 0,1 ml konz. Salzsäure 30 min in einem Glasstopfenglas. Eventuelle Emulsionen sind durch Zentrifugieren trennbar. Man dekantiert die obere Schicht in eine Quarzküvette von 1 cm Schichtdicke und photometriert bei 310 mμ. Als Leerwert benutzt man eine Ausschüttelung von 1 ml Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 10 mg Tromexan in 100 ml 2,2,4-Trimethylpentan, mißt die 0,005 mg entsprechende Menge in Glasstopfengläser ab, entfernt das Lösungsmittel durch Absaugen, löst den Rückstand in je 1 ml Serum oder Plasma und führt die Bestimmung wie oben durch. Genauigkeit 97,2 $\pm$ 3,5%. W. Hennig.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Die mercurimetrische Bestimmung von Chlorid im Serum führt nach J. S. Annino[2] in Gegenwart von Proteinen zu hohen Resultaten, und zwar stört Globulin stärker als Albumin. Man muß also vor Anwendung der mercurimetrischen Titration von O. und S. S. Schales[3], entgegen der Annahme dieser Autoren, die Proteine entfernen, ebenso wie dies bei anderen bekannten Chloridbestimmungsverfahren notwendig ist[4]. W. Dewald.

Eine einfache Mikrobestimmungsmethode von Stickstoff nach Überführung in Ammoniak beschreiben D. Seligson und H. Seligson[5]. Die vor allem für klinische Zwecke, Untersuchungen von *Harn, biologischen Flüssigkeiten* usw. geeignete

[1] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **77**, 684 (1951).

[2] J. Labor. a. Clin. Med. **38**, 161 (1951).

[3] J. of Biol. Chem. **140**, 879 (1941).

[4] Van Slyke und Hiller: J. of Biol. Chem. **167**, 107 (1947). Peters und van Slyke: Quantitative Clinical Chemistry, Vol. II, p. 893. Baltimore: Williams & Wilkins 1932.

[5] J. Labor. a. Clin. Med. **38**, 324 (1951).

Methode basiert auf Diffusion des Ammoniaks in geschlossenem Gefäß an einen mit Schwefelsäure benetzten Glasstab sowie folgender colorimetrischer Bestimmung mit NESSLERS Reagens. Es können Mengen von 2—200 μg, normal 10—25 μg N mit großer Genauigkeit gemessen werden.

Verfahren. In das Probefläschchen, zweckmäßigerweise ein Penicillin- oder ein noch schmäleres Streptomycingläschen, durch dessen Gummistopfen ein am inneren Ende breitgedrückter Glasstab so, daß er nicht von der Flüssigkeit erfaßt wird, gesteckt ist, gibt man 0,2 ml verdünnten Harn u. dgl., entsprechend 10—25 μg Ammoniakstickstoff. Falls eine KJELDAHL-Behandlung nötig ist, setzt man 0,5 ml Digestionslösung (pro l 3 Mol H_2SO_4, 0,6 Mol K_2SO_4 und 0,017 Mol $HgSO_4$) zu und stellt das offene Gläschen auf eine mit dünner, etwa 1 mm starker Asbestpappe bedeckte Heizplatte. Ohne zum Sieden zu bringen, verdampft man erst das Wasser, steigert dann die Temperatur, bis Nebel entweichen und bedeckt mit einem Marmorplättchen. Nach beendeter Behandlung (45 min Wasserverdampfen und 75 min Schwefelsäurerücklauf an der Wandung) kühlt man langsam und spült Marmor und Gläschenwandung mit 1,5—2,0 ml Waschlösung ab (pro l 0,05 Mol Natriumthiosulfat und 1 Mol Ätznatron) in das Gläschen. Die Lösung macht man mit drei Natronperlen oder, wenn nicht kjeldahlisiert wurde, mit 1 ml gesättigter Pottaschelösung alkalisch und verschließt mit Gummistopfen und dem darin eingesteckten Glasstab, der mit 1 Tropfen n Schwefelsäure benetzt ist. Dann steckt man das Gläschen horizontal liegend auf den Rotator und diffundiert das in Freiheit gesetzte Ammoniak in 30—70 min auf den Glasstab. Für genaue Bestimmungen gibt man zur Kontrolle noch bekannte Mengen Ammoniumsulfatlösung zu. Schließlich spült man den Glasstab mit 10 ml 1:10 verdünnter NESSLER-Lösung in ein Gefäß und mißt nach 5 min in photoelektrischem Colorimeter mit Filter 420 Probe und Blindmuster in bekannter Weise. H. ZELLNER.

Die jodometrische Aminostickstoffbestimmung nach C. G. POPE und M. F. STEVENS[1] wurde von H. M. RAUEN, G. LEONHARDI und M. BUCHKA[2] überprüft. Das Verfahren beruht darauf, daß aus einer boratgepufferten Kupferphosphatsuspension durch Aminosäuren so viel Kupfer herausgelöst wird, daß ein definierter Kupfer-Aminosäurenkomplex entsteht. Beim folgenden Filtrieren bleibt das nicht verbrauchte Kupfer auf dem Filter. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird das Kupfer jodometrisch bestimmt. Nach den Untersuchungen von RAUEN und Mitarb. besteht nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich an Amino-Stickstoff (meist um 2 mg pro Ansatz) eine bestimmte Beziehung zwischen gelöstem Kupfer und Amino-Stickstoff. Unterhalb der Konzentration wird zu wenig, oberhalb zu viel gefunden. Die Methode besitzt daher einen systematischen Fehler, der besonders stark beim Histidin auftritt. Kleinere Mengen Mineralsalze stören die Bestimmung nicht, wohl aber größere. Die Methode ist sehr empfindlich. Tryptophan und Methionin, die an sich nicht bestimmbar sind, weil sie kein lösliches Kupfersalz bilden, sind, nach Zusatz bekannter Mengen Glykokoll oder Asparaginsäuren als Schlittensubstanzen, bestimmbar. Wegen der großen Empfindlichkeit ist es möglich, mit der Methode bei einer hydrolytischen Spaltung die ersten freiwerdenden Aminogruppen nachzuweisen; so konnte z. B. bei einer Clupein A-Methylesterhydrolyse in 4 n HCl bereits nach 5 min eine geringe Spaltung nachgewiesen werden. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Alkohol in Blut und Urin vereinfachte E. B. PARKES[3] den Apparat von J. EVANS und A. O. JONES[4] zu der in Abb. 1 wiedergegebenen

[1] Biochemic. J. **33**, 1070 (1939).
[2] HOPPE-SEYLERS Z. physiol. Chem. **284**, 178 (1949).
[3] Analyst (Lond.) **76**, 116 (1951).
[4] Analyst (Lond.) **54**, 134 (1929); vgl. diese Z. **91**, 215 (1933).

Form. Man bringt 2 ml Urin oder eine gewogene Menge Blut in den Verdampfungsraum des Apparates. Die Oxydationslösung (25 ml einer 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in 66%iger Schwefelsäure) kommt in den äußeren Absorptionsraum. Der ganze Apparat wird dann in ein Wasserbad von 80° C eingestellt. Nach Durchführung der Bestimmung kann der Apparat nach Lösung der Schliffverbindungen leicht gereinigt werden. Zur gleichzeitigen Durchführung von Parallel- und Blindproben können mehrere Apparate parallel an dasselbe Luftreinigungs- und Trocknungssystem angeschlossen werden. Die mit dem Apparat erhaltenen Resultate sind genau. A. Kurtenacker.

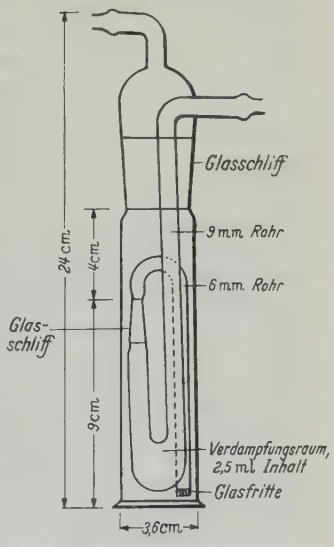


Abb. 1. Alkoholbestimmungsapparat nach E. B. Parkes.

Der Nachweis von Aceton im Harn gelingt nach H. Kaiser[1], wenn man die Probe in einen Mikrobecher einfüllt und mit einem Deckglas bedeckt, welches an der Unterseite einen Tropfen 2,5%iges p-Nitrophenylhydrazin in verdünnter Essigsäure enthält. Enthält der Harn 0,1% Aceton, so sind schon innerhalb 1 min reichlich Kristalle zu finden. Bei 0,01% dauert es etwa 10 min, bei 0,005% etwa 20—25 min, bis die Kristalle auftreten. Sie haben eine charakteristische Form. Zur Unterscheidung von Acetaldehyd verwendet man m-Nitrophenylhydrazin, das für Aceton und Acetaldehyd Kristalle verschiedener Form liefert. K. Hinsberg.

Organische Säuren. *Zur Bestimmung im Harn* verwendet S. N. Sinicyn[2] die elektrometrische Titration nach Pinkhof und Treadwell. Am Ende der Titration tritt eine Änderung der Stromrichtung zwischen den Elektroden in der zu untersuchenden Lösung und der Vergleichslösung ein. Die Vergleichslösung besteht aus 1,2 ml 0,1 n Salzsäure und 60 ml Wasser. 100 ml Harn werden zur Fällung von Phosphat und Carbonat mit 10 g CaO und 5—6 Tropfen 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt und nach 20 min filtriert. Man sättigt 25 ml Filtrat mit Chinhydron und fügt ebenfalls mit Chinhydron gesättigte 1%ige Salzsäure bis zur schwachrosa Färbung zu. Danach wird die zu untersuchende Lösung mit 0,1 Salzsäure bis zum Aufhören des Galvanometerausschlages titriert. Ein mit destilliertem Wasser erhaltener Blindwert wird von der verbrauchten HCl-Menge (in ml) abgezogen. Man erhält die Menge der organischen Säuren ausgedrückt in ml 0,1 n Lösung. A. Trofinow.

Die Milchsäurebestimmung in Körperflüssigkeiten führt man nach R. L. Markus[3] colorimetrisch aus, nachdem man diese enteiweißt, entzuckert und mittels Kunstharz-Permutit von Kationen befreit hat. Bei spinalen Flüssigkeiten, Magensaft und Speichel kann auf die Enteiweißung verzichtet werden. Die vom Verfasser mitgeteilte Methode macht von Beobachtungen Gebrauch, die er bereits im Zusammenhang mit der Ermittlung der Milchsäure in Gärextrakten pflanzlichen Ursprungs[4] mitgeteilt

[1] Röntgen- u. Laborat.-Prax. **4**, 11 (1951).
[2] Klin. Med. **28**, H. 2, 90 (1950) [Russisch].
[3] Arch. of Biochem. **29**, 159 (1950).
[4] R. L. Markus, Helvet. Chim. Acta **31**, 831 (1948).

hatte. Das Prinzip der Entwicklung der zu colorimetrierenden Färbung ist ähnlich dem von anderen Autoren benutzten[1].

Zur Ausführung benötigt man folgende Reagenzien: 1. 20%ige Trichloressigsäure. Sie wird kühl und dunkel aufbewahrt und wöchentlich auf Reinheit und Frische geprüft: 1,0 ml darf mit Schwefelsäure und p-Oxydiphenyl keinerlei Färbung geben. — 2. Kalksuspension: 100 g CaO-Pulver werden in 1000 ml dest. Wasser ½ Std im WARING-Mischer homogenisiert. — 3. Ca-Lactat: Standardlösung mit 1,7115 g $Ca(C_3H_5O_3)_2 \cdot 5\ H_2O$ in 1000 ml entsprechend 1000 μg Milchsäure/ml. — 4. 1%ige p-Oxydiphenyl-Lösung: 500 mg, aus Aceton umkristallisiertes p-Oxydiphenyl löst man in 50 ml 0,08 n NaOH-Lösung, filtriert und bewahrt im Kühlschrank auf.

Kationenaustauscher: Amberlit IR-100, p. A. (8 oz.), mahlt man auf eine Korngröße von etwa 20 μ, suspendiert in Leitungswasser und dekantiert so lange, bis die überstehende Wasserschicht klar bleibt. Hierauf wäscht man das Harz 2mal mit 10%iger NaOH-Lösung und dann mit Leitungswasser. Nun behandelt man mit 10%iger Salzsäure, wäscht mit Leitungs- und schließlich mit destilliertem Wasser, bis das überstehende Wasser gegen Lackmus neutral reagiert. Das engere Ende eines Glaszylinders, 16 cm lang und 20 mm Durchmesser, mit Schliffhahn, verschließt man mit Watte und füllt ihn mit dem vorbereiteten Harz bis zu zwei Drittel seiner Höhe. Eine solche Harzsäule entfernt aus 3 entzuckerten Lösungen die Kationen ausreichend. Hierauf reaktiviert man mit 40 ml 10%iger Salzsäure und wäscht mit destilliertem Wasser bis zur Lackmusneutralität. Nach 1monatigem Gebrauch ist die Austauschersäule mit Eiweiß und Ausscheidungen bedeckt. Man ersetzt das Material durch frisches oder regeneriert mit 10%iger Natronlauge.

Ausführung der Bestimmung: 3,0 ml Blut oder Exudat, mit 0,3% NaF zur Konservierung, pipettiert man in einem 50 ml-Meßkolben, der 20 ml destilliertes Wasser enthält. Man schwenkt langsam bis zur völligen Hämolyse um. Hierauf fügt man 5,0 ml 20%iger Trichloressigsäure zu, füllt mit Wasser auf, schüttelt stark und filtriert binnen 10 min durch ein WHATMAN-Filter Nr. 1. Vom klaren Filtrat pipettiert man 20,0 ml in einem anderen 50 ml-Meßkolben. Im Falle spinaler Flüssigkeit, Magensäften oder Speichel stellt man diese 20 ml her, indem man 1 ml des zu prüfenden Materials mit 19 ml destilliertem Wasser verdünnt. Hierauf versetzt man mit 6 ml 10%iger $CuSO_4$-Lösung und neutralisiert durch tropfenweise Zugabe von 30%iger Natronlauge. Dann fügt man 10 ml Kalksuspension hinzu, füllt auf und schüttelt. Nach 4stündigem Stehen sind die Proben völlig entzuckert; längeres Stehen ist auf die Milchsäurebestimmung ohne Einfluß. Man filtriert durch ein WHATMAN-Filter Nr. 1 und wäscht die Harzsäule mit zwei 5 ml-Portionen des Filtrates. Man gibt weitere 5—10 ml Filtrat auf die Säule, pipettiert von dem Durchlauf, der kationenfrei ist, 1,0 ml in ein ganz besonders sorgfältig gereinigtes Reagensglas (jeder Fingerabdruck führt zu falschen Werten) und fügt eine ebenso gereinigte Glasperle mit einer sauberen Zange zu. Nach Zugabe von 6,0 ml konzentrierter Schwefelsäure schüttelt man kräftig und läßt 5 min stehen. Nach 5 min langem Kühlen pipettiert man 0,05 ml Lsg. 4 zu, ohne die Gefäßwände zu berühren. Man schüttelt erneut und läßt 4 Std stehen. Danach mißt man die Farbe mit Spektrophotometer und 570-mμ-Filter. Diese Färbung verändert sich in 24 Std nur wenig. Die mit Calciumlactatlösungen 3 aufgestellten Eichkurven verlaufen im Bereich von 2—20 μg/ml Milchsäure gradlinig. Die Methode ist auf 0,1 μg Milchsäure reproduzierbar. Angewandte Milchsäure wird auf etwa 1% genau wiedergefunden. H. FREYTAG.

[1] S. B. BARKER u. W. H. SUMMERSON, J. of Biol. Chem. **138**, 535 (1941).

Die Bestimmung von Milchsäure in Blut nach der von H. T. Edwards[1] modifizierten Methode von T. E. Friedmann, M. Cotonio und P. A. Schaffer[2], führt zu schwankenden Ergebnissen, insbesondere hinsichtlich der Blindwerte. Das Verfahren beruht auf der Oxydation der Milchsäure zu Acetaldehyd, der überdestilliert und in Bisulfitlösung absorbiert wird. Das gebundene Bisulfit wird hierauf jodometrisch bestimmt. E. O. Errebro-Knudsen[3] fand nun, daß die Ungenauigkeiten behoben werden, wenn die Titration bei konstanter Beleuchtung mit Tageslichtlampe stattfindet, eine frische Stärkelösung und zur Belüftung reiner Stickstoff verwendet werden. H. Freytag.

Für die Bestimmung von Citronensäure in biologischen Materialien arbeiteten P. Cartier und P. Pin[4] eine Methode aus, die auf der bekannten Überführung der Citronensäure in Pentabromaceton beruht. Die biologischen Materialien werden zunächst je nach ihrem Gehalt an Citronensäure mit Trichloressigsäure verschiedener Konzentration behandelt; 100 mg eines Knochenpulvers werden mit 10 ml einer 10%, oder 1 g Schilddrüsensubstanz mit 10 ml einer 20% Trichloressigsäure während 30 min behandelt. Von der filtrierten Lösung werden 5 ml mit 1,5 ml konz. Schwefelsäure (1,83) und 1 ml Bromwasser versetzt, die Mischung wird 10 min im Wasserbad erhitzt und dann auf 8 ml (Unterteilung des Gefäßes in ml) gebracht. Hierauf werden 1 ml einer 2 n Bromidbromatlösung (42,88 g NaBr und 12,58 g $NaBrO_3$ in 250 ml Wasser) und tropfenweise 0,5 ml einer 1,5 n $KMnO_4$-Lösung zugegeben. Nach 30 min wird durch tropfenweise Zugabe von 10 n Hydrazinsulfatlösung unter Eiskühlung entfärbt. (Die Hydrazinsulfatlösung wird hergestellt, indem man 65 g Salz in 25 ml 20%iger Sodalösung löst und mit Wasser auf 200 ml verdünnt.) Das gebildete Pentabromaceton wird durch Schütteln mit 15 ml Petroläther extrahiert, man trennt die beiden Schichten und wäscht die Petrolätherschicht zweimal mit 5 ml Wasser. Zu 10 ml der gereinigten Lösung werden nun 3 ml einer 10%igen NaJ-Lösung in Alkohol von 96% gegeben, die Mischung wird kräftig geschüttelt und 70 min im Dunklen stehengelassen. Der Äther wird abgeblasen und die gebildete gelbe Farbe photometrisch gegen eine Standardlösung gemessen (1,6894 g Kaliumcitrat werden in 1000 ml n Schwefelsäure gelöst; 1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg wasserfreier Citronensäure). Störend auf die Bestimmung wirken Aceton und Ketoverbindungen; ersteres kann durch kurzes Erwärmen, letztere können in Form von β-Oxybuttersäure durch Umwandlung in Crotonsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure entfernt werden. Mit der Methode kann bei einer Genauigkeit von $\pm$ 2% eine Menge von 100—1200 μg Citronensäure bestimmt werden. E. Baertich.

Für die Bestimmung von Citronensäure und d-Isocitronensäure eignet sich nach Ch. A. Hargreaves, M. D. Abrahams und H. B. Vickery[5] das folgende Verfahren: Citronensäure wird wie üblich in Pentabromaceton übergeführt. Diese Überführung ist nach den Versuchen der Verfasser in Gegenwart von Metaphosphorsäure in weiten Bereichen der Acidität, der Temperatur, der Zeit usw. quantitativ. Wird die im Gleichgewicht vorhandene Isocitronensäure durch Aconitase ebenfalls in Citronensäure übergeführt, so läßt sich die Isocitronensäure mit einer Differenzbestimmung ermitteln. Ausführung: Pflanzenextrakte werden nach G. W. Pucher, A. J. Wakeman and H. B. Vickery[6] hergestellt, indem man die Pflanzenteile mit 2 ml 18 n

[1] J. Biol. Chem. **125**, 571 (1938).
[2] J. Biol. Chem. **73**, 335 (1927).
[3] Scand J. clim. a. laborat. Invest. **2**, 81 (1950).
[4] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1176 (1949).
[5] Analytic. Chemistry **23**, 467 (1951).
[6] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit **13**, 244 (1941).

Schwefelsäure versetzt, mit Wasser auf 20 ml verdünnt, die Lösung 5 min kocht, durch einen Gooch-Tiegel filtriert, 1 ml 20%iger Metaphosphorsäure zufügt und mit Wasser auf 35 ml verdünnt. Gewebe wird nach der Vorschrift von H. A. Krebs und L. V. Eggleston[1] mit einem Überschuß von 20%iger Metaphosphorsäure enteiweißt. Die eiweißfreien Filtrate versetzt man bei höchstens 22° C mit 2 ml n Kaliumbromid- und 5 ml 1,5 n Kaliumpermanganatlösung. Nach 10 min kühlt man auf 10° ab, entfärbt durch H_2O_2 und schüttelt in einem Schütteltrichter von 125 ml Inhalt mit 25 ml Petroleumäther in kleinen Portionen. Etwaige Emulsionen kann man durch einige Tropfen einer 2%igen Lösung von Türkischrotöl beseitigen. Die wäßrige Phase wird verworfen, der Äther dreimal mit Wasser gewaschen, um alle Halogen-Ionen zu entfernen. Das Pentabromaceton wird dann durch 2maliges Schütteln mit 3 ml 4%iger $Na_2S \cdot 9H_2O$-Lösung zersetzt, die gefärbte Lösung in einen Meßkolben gefüllt, der Äther mit Wasser gewaschen und mit den Extrakten vereinigt. Nach Zusatz von 2 ml 2 m Phosphorsäure und Quarzsplittern kocht man 5—6 min, gibt genau 5 ml 0,0125 m Kaliumchlorid-Lösung zu und füllt auf 25 ml auf. Man gibt 0,25 g festes Silberjodat zu, schüttelt 5 min, filtriert den Niederschlag ab und titriert einen Teil des Filtrates nach Zusatz von 1 ml 10%iger Kaliumjodidlösung mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Zur verbrauchten Jodatmenge werden 2% zugeschlagen, da man nur 98% Ausbeute erzielt. Zur Bestimmung der Isocitronensäure nimmt man eine entsprechende Menge des Extraktes, versetzt mit 5 ml Phosphatpuffer von p_H 7,4 nach Clark und korrigiert unter Verwendung einer Glaselektrode mit 0,05 n Salpetersäure auf genau p_H 7,4, nachdem man 1 g zerriebenes Rinderherz zugesetzt hatte. Der Ansatz wird verschlossen 1 Std in den Brutschrank bei 38—40° gestellt, dann mit 10 ml 20%iger Metaphosphorsäure enteiweißt und das Zentrifugat oder Filtrat wie oben beschrieben behandelt. Durch die Fermentwirkung stellt sich ein Gleichgewicht von 88% ein. Der gefundene Wert muß entsprechend korrigiert werden und kann nach Abzug der praeformierten Citronensäure auf Isocitronensäure umgerechnet werden. K. Hinsberg.

Zuckerarten. *Eine Bestimmungsmethode von Glucose* in 0,05 ml Blut, die A. Sols[2] beschreibt, lehnt sich an die Methode von Folin und Wu[3] an, die bereits viele Abwandlungen erfahren hat. Sie hat den Nachteil, daß das Lambert-Beersche Gesetz keine Gültigkeit hat. Bei der von dem Verfasser beschriebenen Methode werden folgende Reagenzien benötigt. *Isotonische Lösung von Kupfersulfat.* 80 ml einer 10% Kupfersulfatlösung werden mit 9%oNaCl-Lösung zu 1 l aufgefüllt. *Alkalisches Kupferreagens* nach Somogyi[4] 28 g Na_2HPO_4 und 40 g Kalium-Natriumtartrat werden in 700 ml Wasser gelöst; zu je 100 ml dieser Lösung werden 80 ml der 10%igen $CuSO_4$-Lösung, dann 180 g Natriumsulfat gegeben und das Ganze zu 1 l aufgefüllt. Nach 1—2tägigem Stehen wird filtriert und in einer dunklen Flasche aufbewahrt. *Molybdänreagens:* 2%ige Lösung von Phosphormolybdänsäure in 100 ml 2 n Schwefelsäure. Als Stadardlösungen stellt man Glucoselösungen mit einem Gehalt von 0,05 und 0,025 g/1000 ml her, die einem Glykämiewert von 2 und 1 g/1000 entsprechen, wenn man 0,05 ml Blut zur Analyse nimmt.

Zur Durchführung der Bestimmung gibt man zu 1,85 ml der isotonischen Kupfersalzlösung in einem Zentrifugenglas 0,05 ml Blut, mischt einige Minuten, fügt dann 0,1 ml 10%ige Natriumwolframatlösung hinzu und zentrifugiert die Mischung einige Zeit. Nach Abfiltrieren gibt man 1 ml der klaren Flüssigkeit in ein enges Versuchsgläschen (10 mm ⌀). Gleichzeitig gibt man in entsprechende Gläschen je

[1] Biochemic. J. **83**, 426 (1944).

[2] Laboratorio (Granada) **5**, 217 (1950).

[3] Folin, O., und H. Wu: J. of Biol. Chem. **41**, 367 (1920); vgl. diese Z. **63**, 206 (1923).

[4] Somogyi, M.: J. of Biol. Chem. **160**, 61 (1945).

1 ml der beiden Standardlösungen 1 und 2. Zu diesen Mischungen fügt man je 1 ml des alkalischen Kupferreagenses hinzu, erwärmt 8 min im Wasserbad, läßt 2 min abkühlen und fügt wieder je 1 ml des Molybdänreagenses hinzu; nach 2 min werden je 2 ml Wasser zugegeben und gut durchgemischt. Die Farbtöne werden verglichen und die Ergebnisse nach den Angaben des Verfassers[1] ausgewertet. E. Baertich.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der „wahren Glucose" und Galactose in 0,05 ml Blut beschreiben H. Frank und E. Kirberger[2]. Die Methode beruht darauf, daß das durch Glucose reduzierte Kupferreagens in einer zweiten Reaktionsphase Arsenmolybdänsäure nach Nelson zu Molybdänblau reduziert. Die Farbe wird gemessen (Filter S 71) und ist proportional der Zuckerkonzentration.

Reagenzien: 1. Lösung A: 3,25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ad 250 ml Wasser. Lösung B: Man löst 12,5 g $NaHCO_3$ in 180 ml Wasser, versetzt mit 10 g wasserfreiem Na_2CO_3 und fügt nach vollständiger Lösung 10 g Seignettesalz in 40 ml Wasser zu. Nach dem Mischen wird auf 250 ml Wasser aufgefüllt. Da die Alkalität des Reagenses und der Carbonatgehalt für die Reaktionsgeschwindigkeit und für die Menge des gebildeten Kupfer(I)-oxydes wesentlich sind, muß die Lösung genau hergestellt werden. Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile Lösung A und B. 2. Arsenmolybdänsäure-Lösung. Eine Lösung von 25 g Ammoniummolybdat in 450 ml Wasser wird mit 21 ml konzentrierter Schwefelsäure und einer Lösung von 3 g Natriumarsenat in 25 ml Wasser versetzt. Die Lösung bleibt 48 Std im Brutschrank bei 37° bevor sie gebraucht wird. 3. Isotonische Natriumkupfersulfatlösung 320 ml einer 3%igen $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$-Lösung und 30 ml einer 7%igen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Lösung werden gemischt.

Ausführung: 0,05 ml Blut gemischt mit 1,85 ml Natrium-Kupfersulfatlösung werden mit 0,1 ml 10%iger Natriumwolframatlösung gefällt und nach 2—3 min zentrifugiert. Man versetzt 1 ml des klaren Zentrifugates mit 1 ml Kupferreagens, kocht 10 min im Wasserbad, kühlt und mischt mit 3 ml einer 1:3 verdünnten Arsenmolybdänsäurelösung. Nach 10 min wird die Farbe, ebenso wie die eines Leerwertes, mit Filter S 72 gemessen. Es ist dafür zu sorgen, daß ausgefallenes Kupfer(I)-oxyd aufgelöst wird und die Kohlensäure entweichen kann. Es wird empfohlen, dem Kupferreagens kein Kaliumoxalat zuzusetzen, wie es von früheren Autoren vorgeschlagen worden ist. Im Blut vorhandene Galactose kann bestimmt werden, nachdem die Glucose durch Hefe vergoren ist. Es ist aber notwendig, immer einen Hefeleerwert mitzubestimmen, da die Restreduktion nach Hefevergärung schwanken kann. Da Kupfer-Ionen die Gärung hindern, wird mit Natriumsulfat und Natriumwolframat enteiweißt und zu diesem Ansatz werden 0,25 ml einer frisch bereiteten und gewaschenen Hefesuspension hinzugegeben. Die Vergärung der Glucose ist bei 37° in 10 min vollständig. Dann enteiweißt man mit 0,1 ml 7%iger Kupfersulfatlösung und arbeitet weiter wie oben beschrieben. Nach der Originalmethode von Hagedorn-Jensen ergeben sich immer beträchtliche Restreduktionswerte, die bei der Cupromethode fortfallen. Deshalb sind die Zu kerwerte nach Hagedorn-Jensen immer wesentlich höher, aber nach Abzug der Restreduktion ergeben sich dieselben Werte wie mit der Cupromethode. Blutzuckerkurven nach Hagedorn-Jensen zeigen keine Verzerrung, sondern nur im Ganzen erhöhte Werte.

Für die Bestimmung der Lactose in biologischem Material, besonders in macerierten Milchdrüsen, eignen sich nach M. G. Horowitz, H. M. Davidson, F. D. Howard und F. J. Reithel[3] folgende drei Methoden: 1. Die *colorimetrische Methode*

[1] Sols, A.: R. esp. Fisiol. **1**, 355 (1945).

[2] Biochem. Z. **320**, 359 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 375 (1951).

von F. H. Malpress und A. B. Morrison[1] in etwas modifizierter Form. Man fügt die zu untersuchende Probe zu einem Gemisch von 0,2 ml 1,6%iger Lösung von Methylaminhydrochlorid und 0,1 ml 5,4 n Natronlauge, ergänzt mit Wasser auf 5 ml, verdrängt die Luft über der Flüssigkeit durch Stickstoff, verkorkt dann die Röhre, taucht sie genau 30 min lang in Wasser von 55° C, kühlt rasch und mißt die Farbe im photoelektrischen Colorimeter. In gleicher Art wird der Leerwert bestimmt. Monosacharide, Maltose, Cellobiose, Phosphat, Calcium- und Barium-Ionen stören und müssen vor der Bestimmung entfernt werden. — 2. Die *Manometrische Methode* gründet sich auf die Angaben von R. J. Winzler[2], der zeigte, daß Glucose durch Hefegärung in Gegenwart von Natriumazid manometrisch bestimmt werden kann. Zur Bestimmung der Lactose wird diese zuerst durch Lactase hydrolysiert. Man verwendet 0,06 m Natriumazid, 0,1 m Natrium Succinatpuffer p_H 4,5 und eine Suspension von Bäckerhefe (75 mg pro l), die 5mal mit destilliertem Wasser gewaschen ist. Das Milchdrüsengewebe wird zerkleinert, in Flüssigkeit aufgeschwemmt und zentrifugiert. Von der Lösung nimmt man 3mal 4 ml zur Analyse. Die erste Probe dient als Leerwert, der 2. Probe werden 20 mg Ferment und der 3. Probe 20 mg Ferment und 5 mg Lactose zugesetzt. Nachdem auf p_H 6,8 eingestellt ist, bebrütet man 1 Std bei 37°, entnimmt dann 0,5 ml, die zu je 1 ml Succinatpuffer und Natriumazid in einem Warburg-Gefäß zugesetzt werden. Die CO_2-Entwicklung ist nach 25 min beendet. Bei Zusatzversuchen mit 0,5 mg werden 0,45—0,55 mg wiedergefunden. Glucose und Galactose werden mitbestimmt. Saccharose und Maltose stören nicht, dagegen verhindern andere Zuckerarten die Lactosebestimmung. — 3. *Fermentative Differenzmethode.* Sie beruht darauf, daß S. Bayanus (NRRL 966) nur Glucose vergärt, während S. Carlsbergensis (NRRL 379) Glucose und Galactose in einer Mischung dieser beiden Zucker mit Lactose umsetzt und S. fragilis alle 3 Zucker vergärt. Die Reduktionskraft wird vor und nach Vergärung mit den verschiedenen Hefen bestimmt. Wenn nötig wird mit Zinksulfat-Bariumhydroxyd enteiweißt oder entweder mit Somogyis Kupferreagens oder mit Nelsons Farbreagens die Reduktionskraft bestimmt. Im Original ist für das komplizierte Verfahren eine ausführliche Anleitung gegeben. K. Hinsberg.

Eine Bestimmungsmethode von Inulin mittels Resorcin in Plasma und Harn wurde von G. E. Schreiner[3] auf der Methode von J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein[4] aufgebaut. Sie wurde unter klinischen Bedingungen zur Ermittlung der Clearance bei Nierenkranken angewandt und ergab gute Übereinstimmung mit den nach der Diphenylamin-Methode[5] erhaltenen Werten. Die Bestimmung ist abhängig von der Hydrolyse des Inulins in Fructose, somit von der Konzentration der Säure, der Zeit und der Erwärmungstemperatur. Nach kritischer Untersuchung der optimalen Bedingungen gelangte der Verf. zu folgender *Methodik:* 2 ml der Vergleichslösung oder der zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem 15×200 mm-Pyrexrohr mit 2 ml einer frisch bereiteten 0,1%igen Resorcinlösung in 95%igen Alkohol und 5 ml 30%iger Salzsäure versetzt. Man schüttelt, verschließt das Glas mit einer Glasträne, stellt es für 25 min in ein Wasserbad von 80 ± 1° C, kühlt mit Leitungswasser 3 min lang ab und verschließt mit einem Gummistopfen. Die Intensität der Färbung liest man bei 490 mμ im Spektrophotometer gegen eine wäßrige Blindlösung ab. Die entwickelte Rotfärbung ist 85 min beständig. Wegen der Säure-

[1] Biochemic. J. **45**, 455 (1949); vgl. diese Z. **132**, 211 (1951).

[2] Science **99**, 327 (1944).

[3] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **74**, 117 (1950).

[4] J. of Biol. Chem. **178**, 839 (1949).

[5] D. Rolf, A. Surtshin u. H. L. White: Proc. Soc. Exper. Biol. and Med. **72**, 351 (1949).

dämpfe sind verschließbare Küvetten zu verwenden. Je 2 ml von Vergleichslösungen mit 1,2 und 3 mg fructosefreiem Inulin behandelt man in gleicher Weise zur Bestimmung der Eichkurve. *Bestimmung im Plasma:* Man verdünnt 2 ml Plasma in einem 250 ml-ERLENMEYER-Enghalskolben mit der für den Inulinspiegel des Plasmas nötigen Wassermenge, vermischt und fügt 6 ml $CdSO_4$-Lösung unter Schütteln hinzu. Diese bereitet man aus 34,67 g $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, genau 169 ml 1,0 n H_2SO_4, Verdünnung auf 1 l und Filtrieren. Unter erneutem Schütteln versetzt man tropfenweise mit 2 ml 1,1 n Natronlauge, verschließt den Kolben, schüttelt, läßt 10 min stehen, schüttelt wieder und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit filtriert man durch gewaschene Watte. — *Bestimmung im Harn:* Werden für die routinemäßigen Clearance-Untersuchungen Harnverdünnungen benutzt, so ist für den Harnfarbstoff keine Korrektur vorzunehmen. Unverdünnter Harn jedoch zeigt bei 490 mμ deutliche Absorption, die sich bei HCl-Zugabe merklich verstärkt. Man entfernt daher den Farbstoff[1] oder korrigiert durch Messen der Absorption einer Harnprobe gegen farbstoffreien Harn mit HCl ohne Resorcin. H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Arylaminen *im biologischen Material* mit Hilfe von PAS (p-Aminosalicylsäure) stößt nach den Angaben von M. PESEZ[2] auf Schwierigkeiten, weil das Diazoniumsalz von PAS unter Bildung von β-Resorcinsäure sehr zersetzlich ist. Nach den Versuchen des Verfassers eignet sich aber folgende Arbeitsweise: Man versetzt die neutrale oder schwachsaure Probelösung, die 10—20 μg Arylamin in 2 ml enthält, mit 1 ml 0,1%iger PAS-Lösung, kühlt auf 0° ab, fügt dann unter dauernder Eiskühlung 0,5 ml 1%iger Natriumnitritlösung und 1 ml 10%iger Schwefelsäure zu, macht nach 3 min immer in der Kälte mit 2 ml 10%iger Sodalösung alkalisch und ergänzt mit Wasser auf 10 ml. Die erhaltene Farbkurve ist der Menge an aromatischem Amin proportional. Die orange Farbe wird (mit Filter 43) nach 15 min abgelesen. Es müssen für jedes Amin gesonderte Eichkurven angelegt werden.

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Hexosaminen beschreiben Z. DISCHE und E. BORENFREUND[3]. Es beruht darauf, daß Hexosamine durch Desaminierung in 2,5-Hexose-anhydride übergehen mit spontaner WALDENscher Umkehrung am Kohlenstoffatom 2. Die Anhydrohexosen geben charakteristische Farbreaktionen mit Indol und verdünnter Salzsäure. Man nimmt 0,5 ml der unbekannten Lösung, 0,5 ml einer 5%igen Natriumnitritlösung und 0,5 ml einer 33%igen Essigsäure, schüttelt, läßt 10 min stehen und gibt dann 0,5 ml 12,5%ige Ammoniumsulfatlösung zu, um das überschüssige Nitrit zu zerstören, läßt wieder 30 min stehen und schüttelt gelegentlich. Zu 2 ml einer so vorbereiteten Lösung, welche 5—100 μg desaminiertes Hexosamin enthalten soll, gibt man 2 ml 5%ige Salzsäure und 0,2 ml 1%ige Lösung von Indol in Alkohol. Man setzt 5 min in ein stark kochendes Wasserbad, wobei sich eine intensiv orange Farbe und eine leichte Trübung entwickeln, welche durch Zusatz von 2 ml Alkohol entfernt werden kann. Die Farbe zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei 492 mμ. Glucuronsäure, Hexosen, Serumalbumin und Ascorbinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 492 mμ. Da aber Hexosamine bei 520 mμ keine Absorption mehr zeigen, kann durch Bestimmung der Extinktionsdifferenz $D_{492} - D_{520}$ die spezifische Extinktion für Hexosamine errechnet werden. Eingehende Versuche zeigen, daß unter diesen Bedingungen das BEERsche Gesetz gilt und eine Störung nur noch durch Glycerinaldehyd auftritt. Chondrosamin und Acetylglucosamin (nach 1stündiger Hydrolyse mit 2 n H_2SO_4) können ebenfalls bestimmt werden, haben aber eine andere spezifische Extinktion. Nicht desaminierte

[1] J. H. ROE, J. of. Biol. Chem. **107**, 15 (1934).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **33**, 195 (1951).
[3] J. of Biol. Chem. **184**, 517 (1950).

Hexosamine zeigen keine Farbreaktion, und wenn daher an der zu untersuchenden Lösung die Indolreaktion ohne Desaminierung ausgeführt wird, kann hierdurch der Leerwert festgestellt und abgezogen werden. Zur Hydrolyse von Polysacchariden muß 2 Std mit 2 n Salzsäure bei 100° hydrolysiert werden. Nach dieser Zeit erreicht die Reduktionskraft der Lösung ihr Maximum; daher wird angenommen, daß die Hydrolyse beendet ist. Aus der löslichen Blutgruppensubstanz A kann die Acetylgruppe in 1 Std abgespalten werden. Man erhält dann 89% des berechneten Hexosaminwertes. Nach der Hydrolyse müssen die Proben vor der Desaminierung neutralisiert werden. Die 2,5-Anhydrohexosen verhalten sich z. B. gegen Cystein oder Diphenylamin wie Fructose. Bei der Cysteinreaktion wird das erste Spaltungsprodukt (wahrscheinlich Oxymethylfurfurol) in viel höherer Ausbeute aus Fructose und desaminierten Hexosaminen, als aus Aldohexosen gebildet. Bei der Diphenylaminreaktion ist die rosa Farbe stärker mit Fructose und Hexosamin als mit Aldosen. Als Grund für diese Erscheinungen wird die Umbildung von 1,4-(Butylenoxyd)- oder 1,5-(Amylenoxyd)-Ringen in 2,5-Butylenringe angenommen. Die Indolreaktion erwies sich aber zur quantitativen Bestimmung als zuverlässiger. Bei der Untersuchung von Mucopolysacchariden, z. B. Hyaluronsäuren oder Chondroitinschwefelsäure, gibt die Indolreaktion zu niedrige Werte im Vergleich mit der Methode von L. A. Elson und W. Th. J. Morgan[1]. Die Differenzen werden auf unvollständige Hydrolyse zurückgeführt.

Aminosäuren. *Ein Verfahren zur Bestimmung von α-Aminosäuren* beschreiben R. Moubasher und A. Sina[2]. Beim Umsatz von Diketohydrindenhydrat (Ninhydrin) mit Aminosäuren entstehen CO_2, ein Aldehyd und ein Kondensationsprodukt mit dem abgespaltenen NH_3. Das peri-Naphthindan-2,3,4-trioxohydrat liefert dagegen Dioxy-ketoperinaphthinden + Aldehyd + CO_2 + NH_3. Die CO_2-Bildung ist quantitativ. Aminosäuren mit tertiärem α-C-Atom geben Ketone statt Aldehyd. Auch bei methylierter NH_2-Gruppe (Sarkosin) tritt CO_2 aus. Ist dagegen die CO_2-Gruppe amidiert (Glutamin), bleibt die Kohlensäurebildung aus. Dicarbonsäuren geben 2 Mol CO_2 ab, z. B. Asparaginsäure. Mit Harnstoff entsteht bei p_H 4,7 und 100° in 5 min 0,01 Mol CO_2; durch das Reagens wird die CO_2-Bildung gehemmt, indem sich Ureide bilden. Brenztraubensäure, Acetessigsäure und Ascorbinsäure entwickeln ebenfalls CO_2, stören aber mengenmäßig nicht. Zur Ausführung werden folgende Reagenzien verwendet: 1. Puffer p_H 4,7. 17,65 g Natriumcitrat · 2 H_2O und 8 g Citronensäure werden entsprechend den Angaben von van Slyke gelöst[3]. 2. Etwa 0,125 n Bariumhydroxydlösung mit Zusatz von Bariumchlorid. — Zum Versuch wird ein Spezialapparat verwendet, welcher aus 2 20 ml-Erlenmeyer-Kolben besteht, die durch ein gebogenes T-Rohr miteinander verbunden sind. Die 3. Seite des T-Rohres trägt einen Hahn, durch welchen das System evakuiert werden kann. — *Ausführung:* In den 1. Erlenmeyer-Kolben gibt man 2 ml Aminosäurelösung und dann in ein Mikrogläschen 40 mg des Puffers. Man schickt nun durch das System einen kohlensäurefreien Luftstrom, gibt in den Kolben eine abgemessene Menge von peri-Naphthindan-2,3,4-trixohydrat und in den 2. Erlenmeyer-Kolben genau 2 ml Bariumhydroxydlösung und schließt die Kolben mit ihren Schliffen an das T-Rohr an. Man evakuiert, schließt den Hahn und versenkt das Ganze in ein kochendes Wasserbad. Nach einer gewissen Zeit wird der Kolben mit $Ba(OH)_2$ in Eiswasser gekühlt, wobei der größte Teil aus dem 1. Kolben hinüberdestilliert. Man füllt den Apparat durch den Hahn mit CO_2-freier Luft, nimmt den Kolben 2 ab, gibt 1 Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit n/35 HCl.

[1] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).
[2] J. of Biol. Chem. **180**, 681 (1949).
[3] J. of Biol. Chem. **141**, 627 (1941).

Es wurden so 1—2 mg von 7 verschiedenen Aminosäuren untersucht, wobei die Zeit des Erhitzens zwischen 6 und 15 min, die Menge des Puffers zwischen 20 und 40 mg schwankte. Es wurden 96—106% wiedergefunden. Die Verwendung von Naphthindan-Reagens hat den Vorteil, daß es billiger ist als Ninhydrin und durch Oxydation mit Brom wiedergewonnen werden kann. Die Methode kann nicht auf Blut- und Urinfiltrate angewendet werden. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung der Aminodicarbonsäuren und ihrer Amide in tierischem Gewebe und in Eiweißhydrolysaten trennen S. R. Mardašev und V. V. Mamaeva[1] zunächst die Säuren von den Amiden mit einer Adsorptionskolonne. Durch enzymatische Decarboxylierung werden aus der Dicarbonsäurefraktion Glutaminsäure und Asparaginsäure und aus der Amidfraktion Asparagin und Glutamin bestimmt. *Bestimmung von Asparagin und Glutamin.* Man mißt in ein Respirometergefäß, das 2 seitliche Abzweigungen besitzt, 1 ml der zu untersuchenden Lösung und 1,8 ml Pufferlösung (p_H 5,6) ein, bringt in die eine Abzweigung 15 mg Aspartikodecarboxylasepräparat und 0,2 ml Pufferlösung (p_H 5,6) und in die andere Abzweigung 15 mg Glutamikodecarboxylase. Das Gefäß wird mit einem Manometer verbunden und in das Respirometerbad gebracht. Nach 10 min wird der Manometerhahn geschlossen, das Gefäß aus dem Bad genommen und die zu untersuchende Lösung mit Aspartikodecarboxylase vermischt. Man stellt das Gefäß wieder in das Bad und liest alle 10 min die Manometeranzeige ab. Zur Glutaminsäureanzeige nimmt man das Gefäß aus dem Bad und versetzt zur Einstellung auf p_H 4,5 die Glutamikodecarboxylase in der seitlichen Abzweigung mit 0,2 ml und die zu untersuchende Lösung mit 0,9 ml 0,2 m Essigsäure. Danach verfährt man weiter wie oben.

Zur chromatographischen Trennung der Säuren von ihren Amiden läßt man durch eine mit 4 g mit n Salzsäure aktiviertem Al_2O_3 gefüllte Kolonne 12 ml Lösung mit einem Gehalt von je 6 mg Asparagin, Glutamin, Asparagin- und Glutaminsäure mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen 6—7 sec fließen. Asparagin- und Glutaminsäure werden vorher mit 0,1 n Alkalilösung neutralisiert. Zum Schluß werden 50 ml Wasser durch die Kolonne geleitet. Das Asparagin und Glutamin enthaltende Filtrat wird im Vakuum auf 2—3 ml eingedampft. Zur Eluierung der Aminodicarbonsäuren leitet man zuerst 30 ml 10 n und danach 20 ml 3 n Ammoniak durch die Kolonne. Die ammoniakalische Lösung wird ebenfalls bei 40° im Vakuum auf 2—3 ml eingeengt. In 10 ml-Meßkolben verdünnt man das Konzentrat der Amide mit destilliertem Wasser, das der Aminodicarbonsäuren mit Acetatpuffer (p_H 5,6) bis zur Marke. Die Bestimmung der Amide und Aminodicarbonsäuren erfolgt wie oben angegeben im Apparat von Warburg. —

Bestimmung der Aminodicarbonsäuren und Amide in Extrakten der Nieren und Leber von Kaninchen. Man zerkleinert 17,5 g Leber im Homogenisator in 17,5 ml Wasser, spült mit 35 ml Wasser in ein Zentrifugiergefäß, versetzt mit 52,5 ml heißem Alkohol, der 2—3 Tropfen Eisessig enthält, erhitzt zur vollständigen Fällung der Eiweißsubstanzen 3 min auf 90—95° und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird getrennt und der Rückstand 3 mal mit je 45 ml 40—45° C warmem, mit 1 Tropfen Eisessig angesäuertem 50%igem Alkohol gewaschen und zentrifugiert. Die Auszüge werden vereint, filtriert und im Vakuum bei 40° auf 3—4 ml eingeengt. Das Konzentrat wird auf siedendem Wasserbad 1 min erwärmt, filtriert und mit Wasser auf 8—10 ml verdünnt. Die weitere Behandlung der erhaltenen Lösung (Chromatographie usw.) erfolgt wie beschrieben. A. Trofimow.

Eine spektrophotometrische Mikrobestimmung für Methionin kann nach B. Bakay und G. Toennis[2] auf Grund der Eigenschaft des Methionins durchgeführt werden,

[1] Biochimija **15**, 465 (1950) [Russisch].

[2] J. of Biol. Chem. **188**, 1 (1951).

daß es bei p_H 7 durch Jod oxydiert wird und bei p_H 1 dieses Jod wieder quantitativ freisetzt:

$$CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_3^+)COO^- + J_2 \underset{p_H\,1}{\overset{p_H\,7}{\rightleftharpoons}} CH_3 \cdot S^+ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH)\text{—}COO^- + 2\,HJ.$$

Da auch Aminogruppen mitreagieren, muß dieser Anteil gesondert bestimmt werden. Es ist dies möglich, wenn das Methionin zuvor mit Jodat zur Sulfoxydverbindung oxydiert wird. Das abgeschiedene Jod wird besser colorimetrisch bestimmt, da dadurch die Empfindlichkeit gesteigert wird. Als Lösungsmittel für das Jod wird eine Mischung von Isoamylalkohol: $CCl_4 = 9 : 1$ verwendet. Der Isoamylalkohol muß zuvor mit Silbernitrat und Natriumjodid gereinigt werden. Weiter braucht man 3 Puffermischungen: 1. 1,5 Vol. 1 mol KH_2PO_4 und 8,5 Vol. 1 m K_2HPO_4 und 10 Vol. 5 m NaJ; 2. 40 ml der Pufferlösung 1 und 10 ml 0,0025 m Jodlösung, 3. 80 ml Pufferlösung 1 und ungefähr 20 ml 3 n NaOH, von letzterer Lösung müssen 5 ml + 4 ml Wasser + 1 ml Jodatlösung p_H 7 ergeben. Jodatlösung; gleiche Volumina 0,01 n KJO_3-Lösung und 6 n Salzsäure. Die weiter benötigte 4 n Salzsäure und das Wasser werden vor Gebrauch mit Stickstoff gesättigt. Zur Anlage einer Standardjodkurve stellt man sich eine 0,0004 n KJO_3-Lösung her, die in wechselnden Mengen mit Wasser und Puffermischung 1 auf 10 ml aufgefüllt wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit dem Lösungsmittel extrahiert, die Schichten auf der Zentrifuge getrennt und die Extinktion bei 420 mμ gegen Wasser bestimmt. Durch Zusatz von 1 ml 4 n Salzsäure wird jetzt das Jod in Freiheit gesetzt, wieder extrahiert und gemessen. Alle Lösungen müssen vor dem Versuch mit N_2 durchperlt werden. Zur Methioninbestimmung werden 4 ml einer unbekannten Lösung mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt und mit 5 ml Pufferlösung 2 versetzt. Nach 30 min wird die Lösung mit Stickstoff gesättigt, mit dem Lösungsmittel extrahiert und die Extinktion bestimmt. Anschließend wird angesäuert und das ausgeschiedene Jod wieder extrahiert und colorimetriert. Ein Leerwert mit Wasser wird in gleicher Weise angesetzt. Um störende Stoffe auszuschalten, werden 4 ml der unbekannten Lösung mit 1 ml Jodat-Salzsäurelösung versetzt und nach 30 min 5 ml Puffermischung 3 zugesetzt. Dadurch wird das überschüssige Jodat in Jod verwandelt und reagiert mit den nicht oxydierten Gruppen. Die Extraktion wird weiter wie bei Anlage der Eichkurve durchgeführt und der so gefundene Jodwert von dem Hauptversuch abgezogen. Der Rest entspricht dem aus Methionin in Freiheit gesetzten Jod. Es ist wichtig, die Reagenzien durch Stickstoff sauerstofffrei zu machen und bei konstanter Temperatur zu arbeiten. Die Empfindlichkeit entspricht $\pm$ 0,25 μg Methionin, so daß 50 μg mit einem Fehler von $\pm$ 1% bestimmt werden können. Eiweiß wird durch die Ameisensäure-Salzsäuremethode nach Miller und du Vigneaud hydrolysiert. Dabei entstehen keine unlöslichen Huminverbindungen und die Eigenfarbe des Hydrolysates kann meistens vernachlässigt werden. Obschon die Maximalabsorption der Jodlösung bei etwa 390 mμ liegt, mißt man besser bei 420 mμ, weil sich das Absorptionsmaximum bei 390μ m mit der Konzentration verschiebt. Eine Unterscheidung zwischen d- und l-Methionin ist nicht möglich. Der Methioningehalt verschiedener Eiweißpräparate wird mitgeteilt.

Für die colorimetrische Bestimmung von Methionin in Blut und Urin wird von J. Bennett, W. D. Davis und O. Schales[1] ein neues Verfahren angegeben, welches sich auf die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium stützt. Cadmium- oder Zinkhydroxyd, Wolframsäure oder Phosphorwolframsäure sind zur Entfernung von Eiweiß ungeeignet, da je nach Eiweißkonzentration bis zu 50% Methionin

[1] J. Labor. a. Clin. Med. **37**, 820 (1951).

mitgerissen werden. Man fällt Eiweiß zuerst durch Kochen mit Essigsäure und den verbleibenden kleinen Rest durch Trichloressigsäure. Harnstoff stört nicht, wenn weniger als 10 mg in der Probe vorhanden sind. Harn muß daher entsprechend verdünnt werden. Bei Methioninmengen unter 13 mg% werden 115—140%, bei Mengen von 20—133 mg% 96 und 105% der Theorie gefunden. Serum oder Plasma (3 ml) kocht man 5 min im Wasserbad mit 3 ml 0,4%iger Essigsäure, kühlt, füllt auf 7 ml auf und zentrifugiert. 4 ml Filtrat fällt man dann mit 3 ml 15%iger Trichloressigsäure, läßt im warmen Wasserbad koagulieren, filtriert und verarbeitet 5 ml wie unten beschrieben. 5 ml Urin werden zuerst mit 2 ml 15%iger Trichloressigsäure enteiweißt, 5 ml Filtrat mit 5 n Natronlauge alkalisiert und auf 7 ml aufgefüllt. Zur Fällung der Phosphate bleibt der Ansatz über Nacht im Eisschrank, vom Filtrat füllt man einen aliquoten Teil auf 25 ml auf, um die Harnstoffkonzentration herabzusetzen, nachdem mit etwa 1,3 n Salzsäure angesäuert war. Zur Analyse werden 5 ml verwendet. Je ein Leerwert für die Eigenfarbe des Harnes und der Reagenzien muß mit angesetzt werden. Zu den Proben von 5 ml setzt man 2 ml etwa 5 n Natronlauge und 1 ml frische 1%ige Nitroprussidnatriumlösung, läßt 10 min stehen, säuert dann mit 2,5 ml 85%iger Orthophosphorsäure an und liest die Extinktion sofort bei 515 mμ ab. Der Methioninwert wird einer Eichkurve entnommen, die nicht ganz dem Beerschen Gesetz gehorcht. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Histidin in Gegenwart von organischen und anorganischen Substanzen benutzen D. A. Cuverkalov und M. A. Torban[1] eine Modifikation der Methode von R. Kapeller-Adler[2]. Die Methode von Kapeller-Adler beruht auf der Bildung einer gelben Farbe mit Bromlösung, die mit Ammoniak in Tiefblau-Violett übergeht. Während die Reaktion in biologischen Objekten nur nach vorhergehender komplizierter Reinigung des Produktes und Trennung der Aminosäuren angewandt werden kann, fanden die Autoren, daß man das Verfahren durch Erzeugung im Reaktionsgemisch selbst sehr vereinfachen kann. Bei der Bestimmung von Histidin in gefärbten Produkten wird die Probe mit aktiver Kohle in Gegenwart von 2% Pyridin behandelt; hierbei wird die Lösung entfärbt, Histidin jedoch nicht adsorbiert. — Zur *Bestimmung im Harn* schüttelt man also ein Gemisch von 9,8 ml Harn und 0,2 ml Pyridin mit aktiver Kohle und trennt nach 20—30 min. Man gibt dann zu 2 ml Flüssigkeit 0,1 ml 44%ig. H_2SO_4, 1 ml 10%ige KBr- und 0,5 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lsg. Die Bromierung ist nach 10 min beendet. Danach gibt man 2 ml 10%ige NH_4Cl-Lösung und 0,5 ml 27%ige Natronlauge zu, erwärmt das Gemisch 3 min auf siedendem Wasserbad und mißt schließlich die entstandene violette Färbung. Die Methode wurde angewandt bei der Bestimmung von Histidin *in Pferdeserum, kristallinem Ovoalbumin, Casein, Edestin und Pepton.* Die Hydrolyse wurde in allen Fällen mit 20%iger bzw. 10%iger Schwefelsäure durchgeführt. Die gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturangaben.

A. Trofimow.

Die Bestimmung der Asparaginsäure führen F. Friedberg und L. M. Marshall[3] aus, indem sie mit Dimethylsulfat zu Fumarsäure umsetzen, diese als Cu-Pyridylkomplex ausfällen und dessen Cu-Gehalt colorimetrisch erfassen[4].

Anwendbar ist die Methode bei Aminosäurengemischen und Hydrolysaten, wenn die Asparaginsäuremenge 0,5 mg übersteigt. Asparagin stört ebenso wie bei der enzymatischen Methode. — *Ausführung:* 1 ml der wäßrigen Asparaginsäurelösung (0,6—1,4 mg) wird im 20 ml-Becher mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf

[1] Biochimija **16**, 74 (1951) [Russisch].

[2] Biochem. Z. **264**, 131 (1933); vgl. diese Z. **115**, 299 (1938/39).

[3] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **74**, 446 (1950).

[4] Marshall, L. M., J. M. Orten u. A. H. Smith: Arch. Biochem. **24**, 110 (1949).

man innerhalb 1 Std abwechselnd im ganzen 0,25 ml Dimethylsulfat und 0,25 ml 33%ige Natronlauge zutropft. Die Lösung darf hierbei nicht sauer werden. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und stellt mit 10 n H_2SO_4 auf etwa p_H 2 ein. Dann versetzt man mit einer Suspension von 1 g trockner Kieselsäure[1] in einem Gemisch von 25 Vol% Butanol in Chloroform und filtriert. Mit 20 ml des gleichen Gemisches wäscht man den Rückstand und bringt das Filtrat, vereinigt mit der Waschflüssigkeit mittels eines Luftstromes bei Raumtemperatur zur Trockne. Der trockne Rückstand von Fumarsäure wird in 1 ml Wasser von 70° C gelöst und die Lösung mit zweimal 0,25 ml Waschflüssigkeit in ein Zentrifugierröhrchen übertragen. Hierauf fällt man nach Marshall und Mitarbeitern[2] den Cu-Pyridylkomplex und ermittelt an Hand einer Eichkurve den Cu-Gehalt des Komplexes durch Überführen in Cu-Diäthyldithiocarbamat und Photometrieren bei 460 mμ. Sind weniger als 0,8 mg Asparaginsäure zu erfassen, so wird die Bildung des Cu-Pyridyl-fumarats durch Kratzen der Glaswandung gefördert.

Die Prüfung der Methode erfolgte an künstlichen Aminosäuregemischen und an Casein-Hydrolysaten. Die Abweichung vom Standardwert betrug $\pm$0,06 mg. Biologische Flüssigkeiten lassen sich nach dem Verfahren wegen möglicher Störung durch vorhandene Fumarsäure nicht auf Asparaginsäure prüfen. H. Freytag.

Die colorimetrische Bestimmung von Arginin nach Sh. Sakaguchi[3] beruht auf der Messung der mit Oxin und alkalischer Hypobromitlösung entwickelten braungelben Farbe. Für die Hypobromitlösung wurde zunächst die Zusammensetzung 2 g Brom in 100 ml 5%iger Natronlauge empfohlen. Nach einer neuen Mitteilung von Sakaguchi[4] ist diese Lösung aber zu stark. Es ist besser, nur 1 g Brom in 100 ml 5%iger Natronlauge zu lösen und hiervon 2—3 Tropfen für reine Argininlösung und 3—6 Tropfen für Eiweißhydrolysate zur Farbentwicklung zu nehmen. Besonders im Sommer ist ein Hypobromitüberschuß störend. Die Farbmessung erfolgt im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50. In Gegenwart von Eisen schlägt die Farbe in Gelb um.

Die Farbreaktion von Glutathion mit Nitroprussidnatrium ist nach einer Beobachtung von R. R. Grunert und P. H. Phillips[5] nur 15 sec beständig. Die Reaktion wird aber wesentlich beständiger[6], wenn 0,067 m Natriumcyanidlösung zugesetzt wird. Wenn man 0,5 ml Blut mit 1 ml Wasser und etwas Saponin völlig hämolysiert, durch 2,5 ml 3%ige Metaphosphorsäure enteiweißt und noch etwa 1,5 g Natriumchlorid zusetzt, so erhält man ein Filtrat, welches zur Analyse geeignet ist. Von Leber oder anderen Geweben nimmt man 100—200 mg, die in einem Homogenisator mit 3 ml Metaphosphorsäure und 1 ml Wasser zerrieben und dann mit Natriumchlorid gesättigt werden. Der ganze Vorgang wird bei 3° C durchgeführt. Man gibt von den Filtraten 2 ml zu 6 ml gesättigter Kochsalzlösung, nach Einstellung auf 20° 1 ml Nitroprussidnatriumlösung (20 mg/ml) und danach sofort 1 ml Natriumcyanid-Natriumcarbonatlösung (1,5 mol Natriumcarbonat und 0,067 m Natriumcyanid) zu. Es entwickelt sich eine intensive Farbe, die innerhalb 1 min bei 520 mμ abgelesen wird. Als Leerwert dient 2%ige Metaphosphorsäurelösung, die mit Kochsalz gesättigt ist. Die angegebenen Reagenzienmengen und Temperaturen müssen als optimal betrachtet werden. Insbesondere ist die Farbe bei

[1] Hergestellt nach L. M. Marshall, J. M. Orten u. A. H. Smith: J. of Biol. Chem. **179**, 1127 (1949); vgl. diese Z. **130**, 469 (1950).

[2] Marshall, L. M., J. M. Orten u. A. H. Smith: Arch. Biochem. **24**, 110 (1949).

[3] J. of Biochem. (Tokyo) **37**, 231 (1950).

[4] J. of Biochem. (Tokyo) **38**, 91 (1951).

[5] J. of Biol. Chem. **181**, 821 (1949).

[6] Grunert, R. R., u. P. H. Phillips: Arch. of Biochem. **30**, 217 (1951).

höherer oder geringerer Cyanidkonzentration weniger beständig. Die Nitroprussidnatriumlösung ist bei Lichtausschluß haltbar. Bei Zusatzversuchen zu Blut werden 87—108% wiedergefunden, bei Geweben 94—104%. Im Rattenblut werden 33,8 ± 4,4 mg% gefunden, bei Kücken 65,8 ± 7,8, bei Schweinen 12,6 ± 2,2, bei Hunden 18,2 ± 4,0 und in der Leber von Ratten 112 ± 31 mg%.

Eiweißstoffe. *Zur Bestimmung im Serum* mittels der Biuretreaktion stellten G. Gornall, Ch. J. Bardawill und M. M. David[1] eingehende Untersuchungen an. Danach ist das Biuretreagens nicht stabil und kann Anlaß zu Irrtümern geben, besonders wenn sich ein schwarzer Niederschlag gebildet hat. Die Konzentration an Kupfer ist ausschlaggebend. Zwischen 0,4 und 6,8% ist die Natronlauge ohne wesentlichen Einfluß, der optimale Bereich liegt zwischen 1,2 und 2,8% NaOH. Die Menge Tartrat und die Temperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Eine Trübung tritt nur bei excessiv hohen Eiweißkonzentrationen auf. Wichtig ist dagegen das optimale Mischungsverhältnis der einzelnen Stoffe. Kaliumjodid ist nicht unbedingt notwendig, es verhindert die Autoreduktion nur, wenn diese durch unreine Reagenzien verursacht wird, auf die Farbe ist es ohne Einfluß. Am besten ist eine Menge von 0,1% KJ. Für das Reagens werden folgende Zusammensetzungen als besonders günstig vorgeschlagen: 0,15% $CuSO_4 \cdot H_2O$, 0,6% K-Natratrat, 3% NaOH, 0,1% KJ. Davon werden 8 Teile mit 2 Teilen Serum, welches 1 : 20 verdünnt war, gemischt. Für weniger empfindliche Colorimeter wird vorgeschlagen, 3 ml des verdünnten Serums mit 7 ml Reagens zu mischen, welches 0,25% $CuSO_4$, 1% Kaliumnatriumtartrat und 3,5% NaOH enthält. Das Beersche Gesetz ist erfüllt, die Kontrolle mit Kjeldahl-Analysen gut. Die Differenz übersteigt nicht 0,2%. Im Serum kommen außer Eiweiß keine Stoffe vor, welche die Biuretreaktion geben und auch die Pigmente absorbieren Licht bei 540 mμ nur sehr wenig. Ammoniumsulfat kann als Eiweißfällungsmittel nur verwendet werden, wenn der Alkali-Gehalt auf 8—10% gesteigert wird. Lipaemische Seren werden zuerst nach dem Vorschlage von Kingsley mit Äther extrahiert und dann zur Analyse gebracht. Das Alter der Seren ist ohne Einfluß. Nicht alle Eiweißarten geben denselben molaren Extinktionskoeffizienten. Die Verf. berechnen eine Konstante K nach der Gleichung: $(2 \cdot \log G)/C$, welcher mit dem Extinktionskoeffizienten vergleichbar ist. C entspricht der nach Kjeldahl berechneten Eiweißkonzentration, G dem im Colorimeter gefundenen Eiweißwert.

A. C. Kibrick[2] stellte neue Untersuchungen über die *Bestimmung der Serumeiweißkörper* mit dem Biuretreagens an. Das Reagens besteht aus 1200 ml 1%iger Kupfersulfatlösung und 6000 ml NaOH-Lösung, welche 968,4 g NaOH enthält. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Gornall u. Mitarb.[3] wird gefunden, daß das Reagens gut brauchbar ist. Zur Bestimmung des Gesamteiweißes nimmt man 0,15 ml Serum, 10,0 ml Reagens und 2 ml Äther, schüttelt gut durch und läßt 15 min bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbe wird bei 540 mμ gemessen. Zur Albuminbestimmung im Methylalkoholfiltrat von L. Pillemer und M. C. Hutchinson[4] wird ebenfalls mit 10 ml Reagens gemischt und nach 15 min colorimetriert. Als Vergleichslösung empfehlen die Verfasser eine 0,00088 n Kaliumpermanganatlösung, während Lösungen von Chromammoniumsulfat und Kobaltsulfat unbrauchbar sind. Auch in den Filtraten von Natriumsulfat kann die Bestimmung ohne weiteres durchgeführt werden. Obschon die Temperatur keinen besonderen Einfluß

[1] J. of Biol. Chem. **177**, 751 (1949).

[2] J. Labor. a. Clin. Med. **34**, 1171 (1949).

[3] Gornall, A. G., C. J. Bardawill und M. M. David, J. of Biol. Chem. **177**, 751 (1949). Siehe oben.

[4] J. of Biol. Chem. **158**, 299 (1945).

ausübt, empfehlen die Verfasser doch, die Gläser in einen Thermostaten von 25—30° zu stellen. Sie bestätigen auch die Beobachtung von F. Wokes und B. M. Still[1], daß die Biuretfarbe mit dem Alter der Serumproben erheblich zunimmt. Sie glauben aber, daß dies auf bakterielle Verunreinigungen zurückzuführen ist, denn wenn das Serum unter sterilen Bedingungen im Eisschrank aufgehoben wird, ändert sich die Biuretfarbe nicht.

Die Kupfersulfatmethode für Serumeiweißbestimmungen nach Phillips, Van Slyke und Mitarb. hat R. Scharf[2] nachgeprüft. Das Verfahren besteht darin, daß man eine $CuSO_4$-Lösung vom spez. Gewicht 1,100 herstellt und daraus nach einer im Original angegebenen Tabelle durch Verdünnen mit Wasser eine Reihe von Lösungen von bestimmtem Gewicht gewinnt, die aufbewahrt werden. In diese Lösungen wird aus Pipetten Serum tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen verwandelt sich sofort beim Eintauchen in die Lösung in einen Niederschlag, der seine Form nicht mehr ändert. Er hat das spez. Gewicht der Kupferlösung, wenn er sich nach Eintauchen eine Zeit lang frei schwebend erhält. Mittels einer einfachen Formel ($x - 376 \cdot s_{Serum} - 1{,}007$) kann der Gesamteiweißgehalt in % aus dem spez. Gewicht s berechnet werden. — Nach den Erfahrungen von Scharf muß das spez. Gewicht der Kupfersulfatlösung jeweils nachkontrolliert werden, da der Kristallwassergehalt der Kristalle schwankt. Die Differenzen des spez. Gewichtes der Kupfersulfatlösungen wurden geringer genommen und dadurch eine größere Genauigkeit erreicht. Im Vergleich mit der Gravimetrie wurden etwas zu niedrige Eiweißwerte erhalten, die Streuung war aber geringer als bei der Refraktometrie. Pathologische Seren verhielten sich wie Normalseren. Durch Zusatz des Serums zur Kupfersulfatlösung wird dessen spez. Gewicht merklich beeinflußt, so daß es empfehlenswert ist, für jeden Versuch völlig unbenutzte Kupfersulfatlösungen zu nehmen. Auf die chemisch-physikalischen Veränderungen der Kupfersulfatlösungen infolge Serumzugabe wird kurz eingegangen.

Die Eiweißbestimmung im Urin und Liquor mit Dauertrübungsstandarden wird von E. J. King[3] abgeändert. Die einfachste Methode ist von Kingsbury u. Mitarb. angegeben worden. Sie verwenden als Fällungsmittel Sulfosalicylsäure und als Standardtrübung Formazin in Gelatine. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 5%, der Standard ist aber veränderlich. Es wird ein neuer Glasstandard empfohlen, der von Haslam und Squirrell[4] beschrieben worden ist. Zu 3 ml einer 3%igen Sulfosalicylsäurelösung gibt man 1 ml Urin, Liquor oder auch Ascites, und man vergleicht nach 5 min mit dem Standard. In einer Tabelle werden die Werte in mg% Eiweiß angegeben, doch scheint zwischen 6 und 100 mg% das Beersche Gesetz nicht erfüllt zu sein. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von Porphyrinen in organischen Flüssigkeiten und Ausscheidungen besprechen F. E. de Salamanca und L. Carda-Aparici[5] in einer umfangreichen, mit zahlreichen Stellen des Schrifttums belegten Abhandlung. Dabei wird besonders Wert auf technische Einzelheiten gelegt, die für die Struktur der spanischen Untersuchungsmethoden wesentlich sind. Es werden Ergebnisse solcher Bestimmungen bei Lebererkrankungen sowie zu Feststellung von Fällen akuter und chronischer Formen von Porphyrinurie behandelt. E. Baertich.

---

[1] Biochem. J. **36**, 797 (1942).
[2] Dtsch. Gesundheitswesen **1949**, 1358.
[3] Biochemic. J. **48**, 50 (1951).
[4] Haslam, J., u. D. C. M. Squirrell, Biochemic. J. **48**, 48 (1950).
[5] Med. Colonial **14**, 199 (1949).

Über die Bilirubinbestimmung im Harn stellten M. Halász und T. Engl[1] Untersuchungen an. Bei dem Bestimmungsverfahren nach L. Jendrassik und P. Gróf[2] wird das Bilirubin an Calciumphosphat absorbiert, das durch Zusatz von Na_2HPO_4- zu $CaCl_2$-Lösung erzeugt wird. Von dem Niederschlag wird das Bilirubin durch Alkohol eluiert, diazotiert und colorimetrisch bestimmt. Es zeigt sich, daß die quantitative Ausbeute von der Konzentration im Harn und von der Menge des Adsorptionsmittels abhängig ist. Die Verluste können entstehen durch unvollständige Adsorption, durch Auflösen von Bilirubin beim Waschen des Niederschlages oder unvollständige Eluierung durch Alkohol. Bei Verwendung wechselnder Harnmengen ergeben sich meistens Abweichungen unter 10%. Es kommen aber auch Fehler bis zu 100% vor, besonders bei niedrigeren Konzentrationen. Liegt die Konzentration zwischen 4 und 9 mg%, so erhält man einen Maximalwert meistens bei Verarbeitung von 2 ml Harn zwischen 9 und 16 mg% bei Verarbeitung von 1 ml Harn, während bei Konzentrationen unter 4 mg% eine optimale Harnmenge nicht gefunden werden konnte. Die Reaktion des Harnes oder Zusatz von Natriumglykocholat beeinflussen die Reaktion nicht eindeutig.

Die Methode nach W. H. Goodson und Ch. Sheard[3] wird ausgeführt, indem man 2 ml frischen zentrifugierten Harn mit 2 ml einer Mischung gleicher Teile 25%igem Coffein-natrium-benzoat und Sörensenschem Phosphatpuffer p_H 6,6 vermischt. Nach 1 min wird 1 ml verdünnte Diazomischung hinzugegeben, nach 10—15 min auf 10 ml aufgefüllt und im Photometer bei 530—550 mμ abgelesen. Die Leerprobe enthält anstatt Diazomischung 1 ml verdünnte Salzsäure. Im Stufenphotometer wird mit Filter S 53 abgelesen. Im Vergleich mit der Methode von Jendrassik und Gróf ergeben sich Differenzen bis zu + 1,88 mg%. Wenn für die Umrechnung der Methode Goodson-Sheard der aus der Eichkurve entnommene Faktor von 6,44 verwendet wird, ist die Differenz unregelmäßig. Unter Verwendung eines empirisch gefundenen Faktors von 5,6 ist die Differenz von 0,25 mg% Bilirubin ab gleichmäßig. Mit dem Filter S 43 werden andere Werte erhalten, da sie sich auf die gelbe bzw. braune Diazoreaktion beziehen. Hieraus ist jedoch nicht zu schließen, daß nach G. und S. nur Bilirubin erfaßt wird, da nach Jendrassik Verluste möglich sind. Die Absorptionskurven zeigen nach G. und S. für ikterische Harne ein typisches Absorptionsmaximum, das im normalen Harn und nach Entfernung von Bilirubin nach J. Bouma[4] nicht vorkommt. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von 5,6-Dimethylbenzimidazol *durch colorimetrische oder fluorometrische Methoden* nach G. E. Boxer und J. C. Rickards[5] hat insofern für die Bestimmung von *Vitamin* B_{12} Bedeutung, als dieses Benzimidazol unter den Produkten der sauren Hydrolyse entdeckt worden ist. Durch Behandlung von 5,6-Dimethylbenzimidazol mit Benzoylchlorid entsteht 4,5-Dimethyldibenzoyl-o-phenylendiamin, das durch konzentrierte Schwefelsäure zu 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin aufgespalten wird. Die colorimetrische Methode benützt dann die Reaktion mit Acetylaceton, wobei das violette Sulfat des 2,4,7,8-Tetramethyl-1,5-benzodiazepins entsteht. Die fluorometrische Methode beruht auf der Bildung des fluorescierenden 6,7-Dimethylalloxazins aus 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin mit Alloxan.

5,6-Dimethylbenzimidazol wird zusammen mit anderen Basen aus der alkalischen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden

[1] Halász, M., u. T. Engl: Hoppe-Seylers Z. **283**, 258 (1949). — Halász, M.: Hoppe-Seylers Z. **284**, 257 (1949).

[2] Biochem. Z. **296**, 71 (1938); vgl. diese Z. **118**, 159 (1939/40).

[3] J. Lab. a. Clin. Med. **26**, 423 (1940).

[4] Dtsch. med. Wschr. **1902**, II, 866.

[5] Arch. of Biochem. **29**, 75 (1950).

mit 0,1 n Salzsäure ausgezogen; die so gewonnenen Extrakte werden für die Bestimmung verwendet. 4 ml dieses Extrakts werden in einem Reagensglas mit 1 ml 2,5 n Natronlauge versetzt. Nach Abkühlen in Eis wird 0,05 ml Benzoylchlorid zugefügt. Das Glas wird verschlossen und 10 min lang mit jeweils einminütiger Unterbrechung 1 min geschüttelt. Nach der Benzoylierung werden die Gläser 10 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Die abgekühlte, klare Lösung führt man unter Nachspülen mit 5 ml Chloroform in einen Scheidetrichter über und schüttelt 1 min. Eine weitere Ausschüttelung mit 5 ml Chloroform reicht zusammen mit der ersten aus, um 98% 4,5-Dimethyldibenzoyl-o-phenylendiamin zu erhalten. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in einem zweiten Scheidetrichter 30 sec mit 5 ml Wasser geschüttelt. Die Chloroformauszüge werden in ein Reagensglas (22 × 175 mm) übergeführt, worauf das Chloroform über einer Heizplatte sorgfältig abgedampft wird, wobei sich zur Vermeidung von Siedeverzug ein Stückchen eines sorgfältig gereinigten Ziegels besonders gut eignen soll. Der Rückstand wird bei 100° 10 min getrocknet. Für die colorimetrische Bestimmung werden 0,5 ml, für die fluorometrische 0,20 ml konzentrierter Schwefelsäure zum Rückstand zugefügt. Die Gläser erhitzt man in einem Metallbad 5 min lang auf 150° und kühlt anschließend in Eis.

Colorimetrische Bestimmung: Das gekühlte Reagensglas, das 10—100 μg des o-Phenylendiamins in 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure enthalten soll, wird mit 1,5 ml Wasser und dann unter Kühlung mit 2 ml 6,5 n NaOH-Lösung versetzt. Man nimmt nun das Glas aus dem Eis heraus und gibt 1 ml 2%ige wäßrige Acetylacetonlösung hinzu. Nach 3 min wird die Farbintensität bei 560 mμ gemessen.

Fluorometrische Bestimmung: In das gekühlte Reagensglas, das 10—100 mμg des o-Phenylendiamins in 0,20 ml konzentrierter Schwefelsäure enthalten soll, gibt man 4 ml Wasser und 0,5 ml 4%ige Alloxanlösung. Von hier an sollen die Lösungen vor direktem Sonnenlicht geschützt werden. Nach 5minütigem Erhitzen in einem siedenden Wasserbad wird abgekühlt, und der Inhalt in einen Scheidetrichter unter Nachspülen mit 5 ml Chloroform übergeführt. Die durch zweimaliges Ausschütteln mit je 5 ml Chloroform erhaltenen Auszüge werden mit 2 ml dest. Wasser gewaschen. Dann wird in einem weiteren Scheidetrichter das Alloxazin durch einminütiges Schütteln mit 2 ml 0,025 n Natronlauge extrahiert. Je etwa 1 ml des alkalischen Auszuges werden in Reagensgläser (10 × 75 mm) übergeführt, die als Küvetten des Farrand-Fluorometers dienen. Die Gläser werden bei 2000 Umdr. pro min 3 min zentrifugiert; anschließend wird die Fluorescenz gemessen. Dabei werden die bei der fluorometrischen Bestimmung von Riboflavin gebräuchlichen Filter benützt. Die Empfindlichkeit des Gerätes wird so eingestellt, daß eine Lösung von 1 mg Fluorescein/ml einen Galvanometerausschlag von 25 Teilstrichen liefert. L. Acker.

Arzneimittel. *Für die Bestimmung von basischen Arzneien im Blutplasma* benutzen C. C. Porter und R. H. Silber[1] die Eigenschaft der basischen Mittel mit gewissen sauren Farbstoffen Verbindungen zu bilden, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Bei 0,1 μg der zu bestimmenden Substanz liegt die Genauigkeit bei $\pm$ 10%. Als Extraktionsapparat wurde eine von Eggerth und Mitarb.[2] beschriebene Spezialvorrichtung benutzt. Zur Bestimmung werden 1—5 ml Oxalatplasma in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml Wasser verdünnt. Dann erfolgt Zugabe von 1 ml 4 n Natronlauge und 40—60 ml eines Lösungsmittelgemisches von gleichen Teilen gereinigtem Äthylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff. Die Gesamtflüssigkeit wird durch Zentrifugieren getrennt. 30—50 ml der organischen Phase werden in das Extraktionsgefäß gegeben und mit 50 ml Lösungsmittelgemisch verdünnt. In den zweiten Teil der Apparatur (vgl. Original) werden 2 ml verdünnte Methyl-

[1] J. of Biol. Chem. **182**, 109 (1950).

[2] Eggerth, A. H., R. J. Littwin und J. Deutsch: J. Bacter. **37**, 187 (1939).

orangelösung und 3,5 ml einer 0,2 n Natronlauge gegeben. Die Apparatur wird nun auf einer Schüttelmaschine 16—64 Std bearbeitet. Dann werden 3 ml der alkalischen Lösung entnommen und auf 6 ml mit Salzsäure 1:10 aufgefüllt. Die Farbtiefe wird gegen eine Standardlösung colorimetrisch (510 mμ) festgestellt. Als Arzneimittel wurde von den Verfassern *Neoantergan* in Form von Maleat bei Hunden untersucht. E. Baertich.

β-Naphthoxyäthanol, ein Präparat von kurzer anästhetischer Wirkung, kann nach A. Spinks[1] im Blut oder Harn durch Messung der Ultraviolettabsorption bestimmt werden. Die Absorptionsmaxima liegen bei 272 und 325 mμ. Die Extinktion ist unabhängig von der Spaltbreite, das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,05—0,5 mg/100 ml erfüllt. Ein Leerwert ist sowohl für Harn wie für Blut zu bestimmen und abzuziehen. Als Puffer wird eine 0,2 m Na_2HPo_4-Lösung benutzt. Als Vergleichslösung eine 1%ige Lösung von β-Naphtoxyäthanol, die entsprechend verdünnt wird. Zur Extraktion pipettiert man 2 ml Blut in 4 ml Phosphatpuffer, gibt 40 ml Chloroform zu und schüttelt 5 min heftig. Nach dem Absitzen wird die untere Schicht abpipettiert, in eine Photometerzelle gefüllt und die Extinktion bei 272 und 325 mμ gegen den Leerwert gemessen. Der Gehalt läßt sich direkt aus einer Eichkurve oder durch Rechnung ermitteln. Werden Tiere mit 80 mg pro kg belastet, so ist bei Schafen der Stoff nach 30 min, bei Kaninchen nach 50 min aus dem Blut verschwunden. Diese schnelle Ausscheidung steht in Einklang mit der kurzen anästhetischen Wirkung. K. Hinsberg.

Die colorimetrische Bestimmung von p-Acetylaminobenzaldehydthiosemicarbazon (*Tb* 1/698, *Conteben*)[2] *im Blut* führt D. G. Moss[3] wie folgt durch: Man mischt 1 ml Serum, Plasma oder Gesamtblut mit 3,2 ml Wasser und fügt langsam unter Schütteln 0,8 ml 20%ige Trichloressigsäure zu. Die Mischung wird nach einigen Minuten Stehen abzentrifugiert oder durch ein kleines Papierfilter filtriert. Man bringt 2 ml Filtrat in ein graduiertes 10 ml-Zentrifugenglas, fügt 0,5 ml einer 0,2 n Schwefelsäure zu, erwärmt 45 min im siedenden Wasserbad, fügt nach Abkühlen 0,5 ml einer frisch bereiteten 0,02%igen Natriumnitritlösung zu, versetzt nach 3 min Stehen mit 1 ml 0,5%iger Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin in absol. Äthanol und füllt mit Wasser auf 4 ml genau auf. Die Farbe (Maximum bei 530 mμ) entwickelt sich fast sofort und ist einige Zeit beständig. Eine Standardkurve wird mit einer Lösung von gereinigtem Conteben (1 ml = 0,1 mg) hergestellt. W. Hennig.

Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung thyreostatischer Mittel mit Grotes Reagens hat R. A. McAllister[4] früher angegeben. Eine neue, von dem Verfasser[5] durchgeführte Überprüfung des Verfahrens ergab, daß sowohl Thiouracil und seine Methylderivate als auch 1-Methyl-2-Mercaptoimidazol mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid bei p_H 8 gelblich bis rot gefärbte Komplexe bilden, die in Chloroform löslich sind. Das 2-Mercaptoimidazol gibt eine tief rote Farbe, das 1-Methyl-2-Mercaptoimidazol eine gelbe Farbe. Thioharnstoff gibt ein violettes Produkt, das in Chloroform löslich ist, Barbitursäure, Pyridoxin und Aneurin liefern gelblich-rote Farbstoffe, die sich aber in Chloroform nicht lösen. Glucose, Lactose, Fructose, Sulfonamide stören nicht. Das Beersche Gesetz ist von 10—100 μg der Substanz erfüllt. Als Reagens verwendet der Autor eine 0,4%ige Lösung von 2-6-Dichlorchinonchlorimid in absolutem aldehydfreiem Alkohol, eine Pufferlösung von p_H 8, die aus 50 ml

[1] Biochemic. J. **46**, 178 (1950).
[2] Vgl. diese Z. **134**, 297 (1951).
[3] Lancet **1950**, II, 570.
[4] J. of Biol. Chem. **93**, 25 (1931).
[5] J. Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 506 (1951).

0,2 m Borsäurelösung in 0,2 m Kaliumchloridlösung, 4 ml 0,2 n Natronlauge und 100 ml 20%iger NaCl-Lösung zusammengesetzt ist. Der p_H-Wert wird mit Natronlauge eingestellt. Zu der Analysenlösung von 5 ml mit etwa 50 μg 1-Methyl-2-Mercaptoimidazol gibt man 5 ml Pufferlösung und 0,1 ml Reagens. Nach dem Mischen läßt man 20 min stehen, schüttelt dann mit Chloroform aus, filtriert das abgetrennte Chloroform und mißt mit einem violetten Filter. Bei der Nachprüfung von Handelstabletten wurden quantitative Ausbeuten erzielt. K. Hinsberg.

Die Bestimmung der Natriumsalze einiger Barbiturate und Sulfonamide durch Titration mit Salzsäure untersuchten D. Barković und V. Fintić[1]. Barbitalnatrium gibt nach diesen Versuchen bei der Titration der 0,1 n wäßrigen Lösung mit 0,1 n Salzsäure und Methylorange als Indicator genaue Resultate. Bei Phenobarbitalnatrium stört die frei werdende Phenyläthylbarbitursäure. Schüttelt man sie aber während der Titration mit Chloroform aus, so werden auch genaue Werte erhalten. Ebenso verfährt man bei Natriumsulfathiazol und Natriumsulfathiazin. Ausführung: Man löst etwa 0,5 g Probe in 25 ml Wasser, fügt 2 Tropfen Methylorangelösung und 20 ml Chloroform zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure, indem man besonders gegen Ende der Titration nach jedem Säurezusatz gut durchschüttelt.

A. Kurtenacker.

Spezifische Reaktionen auf Dichlordiphenyldichloräthylen (DDX), das sich bei biologischen Versuchen aus DDT durch HCl-Abspaltung neben Dichlordiphenylessigsäure bildet, teilen R. Meyer und R. Delley[2] mit. Die DDT-Reaktion von Schechter und Haller[3] wird für DDX spezifisch, wenn man auf das bei der Nitrierung entstandene Tetranitroderivat Pyridin in alkalischer Lösung einwirken läßt. Es tritt sofort Rotfärbung ein. Anwesendes DDT reagiert nur sehr langsam unter Braunfärbung und auch diese Reaktion unterbleibt unter nachstehenden Bedingungen. Der durch Chromatographie oder auf andere passende Art gereinigte Extrakt wird bei 0° nach Schechter und Haller[3] nitriert. Nach Wiedererwärmen auf Raumtemperatur erhitzt man 30—60 min auf dem Wasserbade. Man löst das Nitrierungsprodukt dann in Aceton zu einer Konzentration von 1—10 mg%, gibt von dieser Lösung 1 ml in ein Reagensglas, fügt 15 ml Wasser und 5 ml Pyridin zu, kühlt auf 0°, versetzt mit 1 ml 10%iger Na_2CO_3-Lösung, beläßt noch 5 min in Eis und mißt die Färbung mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 53). — Das Tetranitroprodukt von DDX (Tetranitrodichlorbenzophenon) reagiert mit Anilin und konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung. Die gleiche Reaktion liefert die Dichlordiphenylessigsäure, nicht aber Dinitrodichlorbenzophenon. Die Methode ist genauer als die obige und gestattet die Bestimmung von DDT neben Chlorphenyltrichloräthanol, während DDT und DDX nebeneinander durch die Reaktionen nach Schechter und Haller und die Pyridinreaktion zu erfassen sind. Zur Durchführung der Anilinreaktion löst man das Nitrierungsprodukt in soviel Benzol, daß 2 ml Lösung für die Farbentwicklung genügen. Zu diesen gibt man 1 ml 5%ige Anilinlösung in Benzol und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man mit 2 ml reinem Diäthylsulfat und 1 ml konz. Schwefelsäure und schüttelt. Nach 10 min photometriert man mit Filter S 50. Zum Vergleich dient eine benzolische Lösung von 1—10 mg% Tetranitrodichlorbenzophenon. H. Freytag.

---

[1] Arhiv za Kemiju **21**, 226 (1949).

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 444 (1950).

[3] Schechter, M. S., S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 704 (1945); M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin u. H. L. Haller: Analytic. Chemistry **19**, 51 (1947); vgl. diese Z. **129**, 306 (1949); **131**, 323 (1950).

Aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, und der Biologischen Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem.

Beitrag zur Analyse von E 605-Präparaten.

Von

H. Zeumer und W. Fischer.

(Eingegangen am 21. Februar 1952.)

Für die Analyse der als vielseitig verwendbare Insekticide bedeutungsvoll gewordenen E 605-Präparate sind mehrere verschiedenartige Verfahren vorgeschlagen worden. U. a. arbeiten Bowen und Edwards[1] polarographisch, Averell und Norris[2] sowie Ketelaar und Hellingman[3] colorimetrisch, O'Keeffe und Averell[4] titrimetrisch, während Reckendorfer[5] gravimetrische Elementaranalysen und Zeisel-Bestimmungen an dem Wirkstoff vornimmt. Bewährt hat sich das elegante colorimetrische Verfahren von Averell und Norris, das auf der Reduktion der Nitrogruppe, Diazotierung des entstandenen Amins und Überführung in einen Azofarbstoff beruht. Da diese Methode besonders empfindlich ist, wird sie von manchen, u. a. auch von den Urhebern des Verfahrens selbst, als weniger günstig für solche Analysen angesehen, bei denen die Substanz in hoher Konzentration bzw. in großen Mengen vorliegt. Günstig ist der Umstand, daß die Anwesenheit von p-Nitrophenol bei dieser Methode nicht stört. Als Nachteil wäre vor allem zu nennen, daß ein besonders komplizierter, in Deutschland noch nicht ohne weiteres verfügbarer Farbkuppler benötigt wird, weiterhin die Notwendigkeit, die Lösung nach der Reduktion zu filtrieren und quantitativ nachzuwaschen.

In unseren Versuchen hat sich gezeigt, daß diese Filtration leicht zu umgehen ist. Außer einem Zeitgewinn ergibt sich dabei der besondere Vorteil, daß man mit geringeren Flüssigkeitsmengen arbeiten kann und somit höhere Farbkonzentrationen erhält. Weiterhin wurde erkannt, daß die zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits dienende, in der Originalvorschrift angegebene Aminosulfonsäure für diesen Zweck zwar recht günstig, aber nicht unbedingt erforderlich ist. Man kann sie auch durch den leicht zugänglichen Harnstoff ersetzen, wenn man nur hinreichend große Mengen nimmt. Von wesentlicher Bedeutung erschien uns schließlich die Erkenntnis, daß als Kuppler für die Bildung des Azofarbstoffs auch die sehr leicht zugänglichen Verbindungen α-Naphthylamin oder α-Naphthol genommen werden können. Das Amin kuppelt in saurer Lösung, das Naphthol in alkalischer Lösung. Es sei kurz erwähnt, daß Versuche mit Naphthionsäure nicht befriedigten. Weitere Kuppler wurden

vorerst nicht untersucht. Durch Zusatz von wäßrigem Alkohol lassen sich in allen Fällen optisch klare Färbungen erzielen. Sie sind von etwas verschiedenem Farbton und verschiedener Intensität bei der Verwendung der beiden hier vorgeschlagenen Farbkuppler.

Will man hochkonzentrierte Präparate, also den Wirkstoff selbst oder die Handelszubereitungen untersuchen, so ist zwar auch ein hochempfindliches Verfahren grundsätzlich dafür geeignet, weil man dann zwischen Wirkstoffextraktionen und Analysenansatz nur entsprechende Verdünnungen vorzunehmen hat. Gelegentlich wird dies jedoch als lästig empfunden; man scheut vielleicht auch die dabei möglichen Verdünnungsfehler. In solchen Fällen kann man sich einer etwas weniger empfindlichen Variante des Verfahrens bedienen, wie sie in der nachstehenden Arbeitsweise I beschrieben ist. Arbeitsweise II mit Naphthylamin als Kuppler erreicht eine höhere Empfindlichkeit. Diese läßt sich noch weiter steigern, wenn entsprechend Arbeitsweise III ein Pulfrich-Photometer benutzt wird. Die Erfassungsgrenze liegt dann bei etwa 3—5 μg Wirkstoff. Damit ist die Empfindlichkeit bei mindestens ebenso einfacher Arbeitsweise über die des ursprünglichen Verfahrens gesteigert. Die Extinktion 0,3 (= Absorption 50%) wird beispielsweise bei folgenden Wirkstoffmengen je Ansatz erreicht:

Arbeitsweise I	0,5 mg
Methode Averell-Norris	0,16 mg
Arbeitsweise II	0,14 mg
Arbeitsweise III	0,014 mg

Arbeitsweise III wird sich also für die Erfassung von Spuren in Spritzrückständen bzw. behandeltem Substrat aller Art empfehlen. Je nach der Natur dieses Substrates können dabei zusätzliche kleine Varianten bei der Methodik günstig sein. Diesbezüglich sei auf die Arbeiten von Gage[6] und Wilson, Baier, Genung und Mullowney[7] verwiesen.

Der Umstand, daß p-Nitrophenol, eine jederzeit mögliche und unerwünschte Verunreinigung in technischem E 605-Wirkstoff, bei dem hier beschriebenen Verfahren nicht miterfaßt wird, sei nochmals betont. Wenn die gesonderte Bestimmung dieser Verunreinigung erforderlich ist, kann sie nach dem Vorschlag von O'Keeffe und Averell[4] durch milde alkalische Extraktion einer ätherischen Lösung und direkte photometrische Bestimmung des p-Nitrophenolat-Ions in der wäßrigen Phase erfolgen.

In deutschen E 605-Präparaten findet sich nicht nur die Diäthylverbindung, sondern auch der entsprechende Dimethylester als Wirkstoff. Es zeigte sich, daß die Eichkurven der beiden reinen Ester nahezu zusammenfallen. Etwaige Unterschiede, die besonders bei genauerem Vergleich der verschiedenen Arbeitsweisen erscheinen können, dürften für praktische Zwecke belanglos sein. Da die beiden Ester sich in ihrer

insekticiden Wirkung recht nahe stehen, in dieser Hinsicht also als nahezu gleichwertig zu beurteilen sind, wird man es als Vorteil ansehen können, daß sie bei den hier beschriebenen colorimetrischen Verfahren ungefähr gleichstark ansprechen. Eine mehr oder minder genaue Bestimmung der beiden Ester nebeneinander, die im allgemeinen kaum erforderlich sein wird, ist entweder durch ZEISEL-Bestimmung[5] oder auf Grund der verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeit[3] möglich.

Bei den nachstehend beschriebenen Arbeitsvorschriften kann im Prinzip die gleiche Arbeitsweise bei reinem Wirkstoff, pulverförmigen und flüssigen Zubereitungen (wie E 605-forte) angewendet werden.

Reagenzien.

1. Natriumnitritlösung: 0,5 g Natriumnitrit auf 1000 ml Wasser.

2. Harnstofflösung: 100 g Harnstoff auf 250 ml Wasser.

3. α-Naphthollösung (für Verfahren I): Man löst 0,2 g α-Naphthol in etwa 2 ml 2 n Natronlauge und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf. Die Lösung ist auch im Dunkeln nur mehrere Stunden haltbar, muß also stets unmittelbar vor Gebrauch hergestellt werden. Aus 1 ml der α-Naphthollösung und 5 ml 30%iger Natronlauge wird die eigentliche Kupplungslösung in einem Reagensglas hergestellt.

4. α-Naphthylaminlösung (für Verfahren II): Man löst 1 g α-Naphthylamin in 100 ml Eisessig. Die Lösung ist im Dunkeln mehrere Tage haltbar. Auch stark verfärbtes krystallisiertes α-Naphthylamin kann durch Umkrystallisieren aus Petroläther leicht farblos erhalten werden.

5. Die Wirkstoffe für die Anlegung der Eichkurve sollen möglichst rein sein. Reines Diäthyl-p-nitrophenyl-monothiophosphat (Parathion) hat folgende Konstanten:

Erstarrungspunkt + 6° C

$$d_4^{25} = 1{,}2655$$

$$n_D^{25} = 1{,}5370$$

Reines Dimethyl-p-nitrophenyl-monothiophosphat („Dimethylparathion") hat die Konstanten[8]:

Schmelzpunkt 36° C

$$d_4^{20} = 1{,}358$$

$$n_D^{35} = 1{,}5515$$

Statt von reinen Wirkstoffen auszugehen, kann man die Analysen zur Not auch mit Hilfe eines Standardpräparates von bekanntem Gehalt eichen. Ein solcher Standard kann für diesen Zweck von der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig, abgegeben werden.

Arbeitsvorschrift I.

Einwaage und Vorbehandlung bei Wirkstoffen (Eichsubstanzen) und Zubereitungen. Als allgemeine Richtlinie gilt, daß durch Aufeinanderfolge von Extraktion und Verdünnungen in geeignetem Maßstabe eine Endlösung in 25—35%igem Alkohol zu gewinnen ist, die je ml etwa 0,35 mg Wirkstoff enthält. Es werden also zweckmäßig 1,750 g des Methylesters oder des Äthylesters mit reinem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt,

davon 2 ml entnommen, in etwa 20 ml destilliertem Wasser und 50 ml 50% igem Alkohol gelöst und sodann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei flüssigen Zubereitungen richten sich die Einwaagen nach dem Wirkstoffgehalt. Zur Analyse von E 605-forte z. B. werden 3,500 g abgewogen und wie oben behandelt, von pulverförmigen Zubereitungen (Stäubemitteln) werden 8,750 g mit reinem Alkohol extrahiert, der Extrakt wird auf 100 ml aufgefüllt, davon werden 20 ml in 20 ml destilliertem Wasser und 30 ml 50% igem Alkohol gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Analyse. Von dieser Endlösung werden genau 1 ml, 2 ml, 3 ml und 5 ml jeweils in 4 Reagensgläser pipettiert und mit destilliertem Wasser genau auf 10 ml aufgefüllt. Je Reagensglas werden nunmehr 1,00 ml konzentrierte Salzsäure und 0,2 g Zinkstaub zugefügt, nach kräftigem Schütteln wird 10 min in ein kochendes Wasserbad gestellt und nach dem Abkühlen mit 5,00 ml destilliertem Wasser versetzt. Man mischt gut durch, entnimmt mit einer Pipette vorsichtig 10 ml und gibt diese in ein neues Reagensglas. Hierzu wird 1,00 ml Natriumnitritlösung hinzugefügt, geschüttelt und 10 min stehen gelassen. Dann wird — zur Zerstörung überschüssiger Natriumnitritlösung — 1 ml Harnstofflösung hinzugegeben und wiederum 10 min stehengelassen.

Während der letzten Wartezeit stellt man sich in Reagensgläsern die Kupplungslösung her. Nach Ablauf der letzten 10 min Wartezeit wird die Diazolösung in die Kupplungslösung gegeben und sofort kräftig umgeschüttelt, wobei eine rote Färbung entsteht. Nach 20 min Stehenlassen wird die Lösung in 100 ml-Küvetten mit 50 ml 50% igem Alkohol versetzt, auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt und nach dem Umrühren hinter einem Grünfilter im lichtelektrischen Colorimeter gemessen. Für die hier beschriebenen Versuche wurde ein Colorimeter nach Lange benutzt.

Die Messung im Colorimeter wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurde mit destilliertem Wasser in den Küvetten die Strichmarke des Galvanometers auf 0 eingestellt und nach Schließen der Blende die Empfindlichkeit so reguliert, daß totale Absorption gleich 100 war. Nun wird das destillierte Wasser in der linken Küvette durch die Blindlösung und in der rechten Küvette durch die Farblösung ersetzt und die Absorption in % abgelesen.

Die Blindlösung wird jeweils in 2 Reagensgläsern dadurch hergestellt, daß statt der Endlösung destilliertes Wasser verwendet, im übrigen aber der ganze Analysengang damit durchgeführt wird. Die Blindlösung wird in 100 ml-Küvetten mit 50 ml 50% igem Alkohol versetzt, auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gut umgerührt.

Um genauere Resultate zu erzielen, wird grundsätzlich jeder Ansatz doppelt gemacht. Die zweckmäßigste Art der Berechnung ist aus folgenden Beispielen ersichtlich.

Analysenbeispiel. Für die Aufstellung der Eichkurven wurden folgende Zahlen als Mittel aus je 10 Einzelmessungen erhalten:

Tabelle 1.

Dimethylester (aus Einwaage) mg	Absorption %	mittlerer Fehler der Mittelwerte in % der Einwaage
0,35	43,9 ± 0,3	± 1,4
0,70	61,0 ± 0,2	± 1,0
1,05	69,5 + 0,2	± 0,9
1,75	81,2 ± 0,2	± 1,0

Tabelle 2.

Diäthylester (aus Einwaage) mg	Absorption %	mittlerer Fehler der Mittelwerte in % der Einwaage
0,35	40,5 ± 0,3	± 1,3
0,70	58,4 ± 0,2	± 0,7
1,05	70,6 ± 0,3	± 1,2
1,75	82,6 ± 0,2	± 0,9

Für die Analyse von *Proben* werden vorschriftsmäßig jeweils 2 Ansätze gemacht. Ein Beispiel für die aus einer Einwaage von 1,750 g des Dimethylesters erhaltenen Absorptionswerte und die Art der Berechnung des Endresultates gibt Tab. 3.

Tabelle 3.

Absorption in %			mg Ester (aus Eichkurve)	mg Ester in Einwaage*
Ansatz 1	Ansatz 2	Mittel		
43,5	43,5	43,5	0,34	1,70
60,0	59,5	$59,7_5$	0,67	$1,67_5$
69,1	68,1	68,6	1,00	$1,66_7$
80,4	80,4	80,4	1,70	1,70
			Mittel	1,685

Abweichung von der Einwaage (Fehler) = $-0,01_5$
Fehler in Prozent . . . . . = $-0,8_8$

* Errechnet unter Berücksichtigung der angewendeten Verdünnungen.

Aus dem mittleren Fehler der Mittelwerte der Eichkurve erhält man unter Berücksichtigung der angegebenen Meßweise und Berechnungsart einen mittleren Fehler der Einzelbestimmung, d. h. der Gehaltsbestimmung einer Probe, im ungünstigsten Fall von ± 1,6%. Die in großer Zahl durchgeführten Kontrollmessungen haben gezeigt, daß diese Fehlergrenze fast nie erreicht wird.

Arbeitsvorschrift II.

Einwaage und Vorbehandlung. Benötigt werden Endlösungen in 25 bis 35% igem wäßrigem Alkohol, die etwa 0,08 mg Wirkstoff je ml enthalten. Von dem Methylester werden zweckmäßig 0,400 g mit reinem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt, davon werden 2 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Von dem Äthylester werden 0,400 g mit reinem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt, davon 2 ml entnommen, in etwa 20 ml Wasser und 50 ml 50% igem Alkohol gelöst und dann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. (Diese Maßnahme ist notwendig, da der Äthylester nach der obenstehenden Methode ausfällt.)

Für die Bestimmung des Wirkstoffgehaltes von E 605-Präparaten wägt man von E 605 forte 0,800 g ein und behandelt wie den Äthylester. Von E 605 Staub werden 2,00 g mit reinem Alkohol extrahiert, der Extrakt wird auf 100 ml aufgefüllt, davon werden 20 ml in 20 ml destilliertem Wasser und 30 ml 50% igem Alkohol gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Will man bei Reihenanalysen Alkohol sparen, so kann man die angegebene Menge des Stäubemittels auch in einen schlanken Schliffstopfenzylinder von 15—20 ml Fassungsvermögen und etwa 30 cm Höhe bringen, mit 10,0 ml Alkohol aus der Pipette übergießen, durch mehrfaches Umschütteln im Laufe einer Viertelstunde extrahieren und zum Sedimentieren hinstellen, bis sich 2,0 ml völlig klar abpipettieren lassen, die mit 30% igem Alkohol auf 100 ml zu bringen sind.

Bei anderen Mitteln auf gleicher Wirkstoffgrundlage sind die Einwaagen entsprechend dem Wirkstoffgehalt zu ändern.

Analyse. Von den jeweiligen Endlösungen werden genau 1 ml, 2 ml, 3 ml und 5 ml jeweils in 4 Reagensgläser pipettiert und mit Wasser genau auf 10 ml aufgefüllt. Je Reagensglas werden numehr 1,00 ml konzentrierte Salzsäure und 0,2 g Zinkstaub zugefügt, nach kräftigem Schütteln wird 10 min in ein kochendes Wasserbad gestellt und nach dem Abkühlen mit 5,00 ml Wasser versetzt. Man mischt gut durch, entnimmt mit einer Pipette vorsichtig 10 ml und gibt diese in ein neues Reagensglas. Hierzu wird 1,00 ml Natriumnitritlösung hinzugefügt, geschüttelt und 10 min stehengelassen. Dann wird — zur Zerstörung überschüssiger Natriumnitritlösung — 1,00 ml Harnstofflösung hinzugegeben und wiederum 10 min stehengelassen.

In jedes Reagensglas gibt man jetzt 1,00 ml der α-Naphthylamin-Lösung, schüttelt gut um, stellt 5 min lang in kochendes Wasser und kühlt in fließendem Wasser schnell auf Zimmertemperatur ab. Nach Zugabe von je 2,00 ml Alkohol mißt man hinter einem Grünfilter in Rundküvetten von 1 cm Schichtdicke im lichtelektrischen Colorimeter.

Die Messung im Colorimeter wurde durchgeführt, wie auf S. 404 angegeben.

Die Blindlösung wird jeweils in 2 Reagensgläsern dadurch hergestellt, daß statt der Endlösung destilliertes Wasser verwendet, im übrigen aber der ganze Analysengang damit durchgeführt wird.

Um genauere Resultate zu erzielen, wird grundsätzlich jeder Ansatz doppelt gemacht.

Analysenbeispiel. Die für die Aufstellung der Eichkurven erhaltenen Zahlen bringt Tab. 4.

Tabelle 4.

Dimethylester (aus Einwaage) mg	Absorption %	mittlerer Fehler der Mittelwerte in % der Einwaage
0,08	36,7 ± 0,6	± 2,5
0,16	56,3 ± 0,5	± 1,6
0,24	68,6 ± 0,3	± 1,0
0,40	80,3 ± 0,4	± 1,7

Tabelle 5.

Diäthylester (aus Einwaage) mg	Absorption %	mittlerer Fehler der Mittelwerte in % der Einwaage
0,08	35,3 ± 0,6	± 2,5
0,16	56,6 ± 0,5	± 1,6
0,24	68,5 ± 0,2	± 0,8
0,40	80,3 ± 0,1	± 0,5

Analyse einer Probe Diäthylester. Einwaage 0,400 g.

Tabelle 6.

Absorption in %			mg Ester (aus Eichkurve)	mg Ester in Einwaage*
Ansatz 1	Ansatz 2	Mittel		
35,8	36,6	36,2	0,081	0,405
57,0	58,0	57,5	0,163	0,408
69,5	68,0	$68{,}7_5$	0,244	0,407
80,0	81,0	80,5	0,402	0,402
			Mittel	$0{,}405_5$

Abweichung von der Einwaage (Fehler) $= + 0{,}005_5$
Fehler in Prozent . . . . . $= + 1{,}4$

* Berechnet unter Berücksichtigung der angewendeten Verdünnungen.

Aus dem mittleren Fehler der Mittelwerte der Eichkurve erhält man unter Berücksichtigung der Meßweise und Berechnungsart einen mittleren Fehler der Einzelbestimmung im ungünstigsten Fall von ± 2,8%. Auch bei dieser Arbeitsweise wird die theoretische Fehlergrenze der Einzelbestimmung nicht erreicht. Die bisherigen Messungen wiesen eine Unsicherheit von etwa ± 1,5% auf.

Arbeitsvorschrift III.

Der Analysengang entspricht im wesentlichen dem unter II beschriebenen. Die Ansätze sollen jedoch nur 5—25 μg Wirkstoff je Reagensglas enthalten, d. h. die vorgesehenen 1 ml, 2 ml, 3 ml und 5 ml werden einer Endlösung entnommen, die nur 0,005 mg je ml enthält. Nach der Kupplung mit α-Naphthylamin, Erhitzen im kochenden Wasserbad und Abkühlen wird nicht mit 2,00 ml reinem Alkohol, sondern mit 5,00 ml 50%igem wäßrigen Alkohol versetzt. Das Endvolumen beträgt somit 18 ml. Man mißt im Pulfrich-Photometer in einer Küvette von 5 cm Schichtdicke hinter Filter S 53 gegen die Blindlösung.

Diskussion der Ergebnisse.

Die für die Aufstellung der Eichkurven angegebenen Zahlen zeigen, daß sich die nach Methode I erhaltenen Absorptionswerte für den Dimethyl- und den Diäthylester wenig unterscheiden. Es entstehen zwei sich schneidende Kurven, und zwar verläuft die Kurve des Dimethylesters steiler als die der Äthylverbindung. Die Krümmung ist bei beiden Kurven etwa gleich und im übrigen — auf Papier mit Extinktionsteilung aufgetragen — sehr gering. Nach Methode II ergeben sich für den Dimethylester und den Diäthylester praktisch übereinanderliegende Kurven. Es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, worauf es zurückzuführen ist, daß die Kurven für die Ester sich nach Methode I voneinander unterscheiden, nach Methode II aber nicht. Eine Klärung dieser Frage war im Rahmen der vorliegenden Arbeiten aus Zeitgründen nicht möglich.

Wie die Analysenbeispiele zeigen, halten sich die Fehler der Arbeitsmethoden I und II in den für colorimetrische Messungen üblichen Grenzen. Da kein Grund für die Annahme vorliegt, daß die im Laufe des Analysenganges durchgeführten Umsetzungen nicht „quantitativ" verlaufen, ist zu erwarten, daß durch Verwendung eines genauer arbeitenden Photometers die Meßgenauigkeit entsprechend ansteigt. Für den gedachten Zweck der Untersuchung von Handelspräparaten und der Dosierung bei biologischen Versuchen dürfte aber die Meßgenauigkeit auch mit dem in dieser Arbeit angewendeten einfachen Gerät völlig ausreichend sein.

Die Fehler der für die Erfassung sehr geringer Mengen gedachten Methode III liegen naturgemäß erheblich höher. Im untersten Meßbereich von 10 μg beträgt der mittlere Fehler etwa $\pm$ 10%, im Bereich von 50 μg nur noch etwa $\pm$ 3%.

Literatur.

[1] Bowen, C. V., and F. I. Edwards jr.: Analytic. Chemistry **22**, 706 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). — [2] Averell, P. R., and M. V. Norris: Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). — [3] Ketelaar, I. A. A., and I. E. Hellingman: Analytic. Chemistry **23**, 646 (1951); vgl. diese Z. **135**, 146

(1952). — [4] O'Keeffe, K., and P. R. Averell: Analytic. Chemistry **23**, 1167 (1951). — [5] Reckendorfer, P.: Pflanzenschutz-Berichte **5**, 287 (1950). — [6] Gage, J. G.: Analyst (Lond.) **75**, 189 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). — [7] Wilson, C. W., R. Baier, D. Genung and J. Mullowney: Analytic. Chemistry **23**, 1487 (1951). — [8] Schrader, G.: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie 1951.

ORR Dr. H. Zeumer, Braunschweig, Messeweg 11/12.
RR Dr. W. Fischer, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 19.

Fluorescenz-Indicatoren in Verbindung mit festen Luminophoren zur Kontrolle photographischer Bäder im Dunkeln.

Von

J. Rzymkowski.

(Eingegangen am 8. März 1952.)

Die Kontrolle des p_H-Wertes eines sauren photographischen Fixierbades ist unerläßlich, um sich vor Fehlresultaten zu schützen. Das übliche Fixierbad ist durch einen Gehalt an Bisulfiten sauer, nimmt aber im Laufe des Gebrauches einen höheren p_H-Wert an, da es durch eingeschleppte Reste der alkalischen, photographischen Entwickler neutralisiert und schließlich alkalisch wird. Derartige Fixierbäder arbeiten schlecht, da bei $p_H \geqq 7$ die Gefahr besteht, daß dichroitische Schleier auftreten. Die üblichen p_H-Indicatoren lassen zwar eine Kontrolle des p_H-Wertes außerhalb der Dunkelkammer zu, versagen aber bei der geringen Dunkelkammerbeleuchtung, wie sie während der Verarbeitung moderner panchromatischer Emulsionen unerläßlich ist.

Es wurde deshalb versucht, zur Ermittelung des p_H-Wertes lösliche „Fluorescenz"-Indicatoren hinzuzusetzen, diese aber durch feste Luminophore zur Lichtausstrahlung anzuregen.

Fluorescierende Substanzen sind meist organische Leuchtstoffe. Bei ihnen werden die von einer primären Strahlung getroffenen Atome durch absorbierte Strahlungsenergie in einen angeregten Zustand versetzt und emittieren die sekundäre Fluorescenzstrahlung, wenn sie wieder in ihren normalen Zustand zurückkehren. Sie leuchten nicht nach.

Luminophore leuchten bekanntlich in den verschiedensten Farben nach, allerdings mit geringer Intensität, die aber im vorliegenden Fall nicht störend ist, da das menschliche Auge in den für die Behandlung panchromatischer Schichten sehr schwach erleuchteten Räumen ohnedies gut auf Dunkel adaptiert ist. Luminophore oder luminiscierende Stoffe stellen anorganische Leuchtstoffe in fester Form dar, welche ebenfalls die Fähigkeit besitzen, eine Umwandlung von Energie in

Lichtstrahlung zu bewirken, gleichzeitig verbunden mit einer Speicherung auf längere Zeit. Luminophore werden in der modernen Lichttechnik als Reklame- und Tageslichtröhren in steigendem Maße bei den sogenannten Gasentladungslampen angewandt. In diesen wird infolge des Stromdurchganges durch stark verdünnten Quecksilberdampf eine Strahlung hervorgerufen, welche zwar im kurzwelligen Ultraviolett liegt, aber die eingebetteten Luminophore zur kräftigen Emission im sichtbaren Licht anregt[1].

Fluorescenz-Indicatoren haben in jüngster Zeit besonders durch die Arbeiten von Déribéré[2] ihren Eingang in die Praxis der analytischen Chemie gefunden, und der genannte Autor hat solche fast für jeden p_H-Bereich über die ganze p_H-Skala hinweg angegeben.

Schon im Jahre 1914 hat Kummerer[3] das Fluorescein als p_H-Indicator beim Titrieren organischer Säuren erwähnt. Der Umschlag desselben tritt allerdings nicht in wäßriger Lösung zutage, sondern nur in Aceton, „jedoch ruft bereits ein Tropfen einer 0,1 n alkoholischen Natronlauge eine starke Fluorescenz hervor, die man im blauen Licht als schwere, goldgelbe Wolken überaus scharf gleichsam ausfallen sieht". Bei Zugabe von Säure verschwindet die Fluorescenz wieder.

Da man saure Fixierbäder nicht mit Aceton ansetzen kann, Fluorescein aber in wäßriger Lösung als Indicator nicht zu gebrauchen ist, riet mir in dankenswerter Weise Herr Dr. Seibert, statt dessen die Verbindung Pyranin konz. zu nehmen, deren Umschlag bei p_H 7 auch in wäßriger Lösung erfolgt.

Versuche zeigten, daß diese Verbindung — einem üblichen sauren Fixierbade zugegeben — sehr gut anzeigt, wann es den kritischen p_H-Wert erreicht. Das ursprünglich kaum gefärbte Fixierbad wird oberhalb p_H 7 intensiv gelb und fluoresciert schon bei Tageslicht prächtig grün am Flüssigkeitsrande. Der Ungeübte sieht den Umschlag deutlicher, wenn er vor sein Auge ein sogenanntes Kobaltglas hält, wie es in der analytischen Chemie gebräuchlich ist, um in der Bunsen-Flamme Kalium neben Natrium zu ermitteln. Das Kobaltglas läßt dabei das gelbe Licht der Natrium D-Linien nicht hindurchtreten.

Da in der photographischen Praxis die Fixierbäder in weißen Porzellanschalen benutzt werden, erkennt man bei Tageslicht den Gebrauchszustand des mit Pyranin versetzten Bades: Erscheint es beim Blicken durch das Kobaltglas durchsichtig, so ist es noch gebrauchsfähig; erscheint der weiße Grund der Porzellanschale jedoch undurchsichtig schwarz, so ist das Fixierbad an der Grenze seiner Benutzbarkeit. Man muß es entweder mit Kaliummetabisulfit ansäuern oder verwerfen.

Bei dem dunkelgrünen Licht der modernen Dunkelkammern ist jedoch vom Gebrauch dieses optischen Hilfsmittels abzusehen; man muß sich vielmehr nach einer Lichtquelle umsehen, welche blaues Licht

ausstrahlt. Mit einer solchen wäßrige Bäder zu prüfen, erscheint untunlich. Bringt man jedoch schmale Röhrchen mit einem Luminophor ein, das blau und verhältnismäßig lange nachleuchtet, so fluoresciert das mit Pyranin versetzte Fixierbad in der Nähe des Röhrchens prächtig gelbgrün, eine Erscheinung, welche das dunkel-adaptierte Auge sofort und deutlich erkennt*. Unterhalb p_H 7 bleibt diese Fluorescenz aus, man sieht lediglich das vom Inhalt des Röhrchens blau emittierte Licht.

In der *Praxis* geht man so vor, daß man zu 1 Liter frisch angesetzten sauren Fixierbades etwa 20 ml einer wäßrigen 0,1%igen Lösung von Pyranin konz.** zusetzt. Als geeignetes Luminophor hat sich u. a. das sogenannte „*Permaphan* mit blauem Nachleuchten" der Auer-Gesellschaft Berlin*** erwiesen, das man in einem farblosen verschlossenen Glasröhrchen von etwa 8—9 mm Durchmesser und etwa 80 mm Länge unterbringt.

Der Inhalt des Röhrchens wird vor Betreten der Dunkelkammer mit Tageslicht oder Kunstlicht angeregt und leuchtet ziemlich anhaltend nach. Eine besondere, UV-ausstrahlende Lichtquelle, wie eine Quecksilberbogenlampe oder eine sogenannte Analysen-Quarzlampe, ist für die Anregung keinesfalls erforderlich.

Das kräftig blau leuchtende Röhrchen taucht man mit seinem unteren Ende in das zu prüfende Fixierbad. Leuchtet dieses in unmittelbarer Nachbarschaft des Gläschens auf, das man möglichst *senkrecht von oben her* betrachtet, so ist das Fixierbad zu erneuern oder mindestens mit Bisulfit anzusäuern. Beim Ansäuern verschwindet die hellgelb-grüne Fluorescenz in unmittelbarer Umgebung des Röhrchens****.

Die Fluorescenz des aufgebrauchten Fixierbades ist auch bei roter oder gelber Dunkelkammer-Beleuchtung zu erkennen. Entweder arbeitet man im Schatten derselben oder übt die Prüfung im Schatten eines vorgehaltenen schwarzen Kartons oder Papieres aus. Wesentlich ist für die Kontrollprobe, daß der Prüfer schon in der Dunkelkammer verweilte und sich sein Auge an die herrschende geringe Beleuchtung gewöhnt hat.

Das Luminophor, das beliebig oft bei Tages- oder ungeschütztem Kunstlicht angeregt werden kann, ist meist ein besonders präpariertes Calcium- oder Strontiumsulfid und ist unbedingt vor Nässe zu schützen.

---

* Die gelbe Fluorescenzstrahlung wirkt wie eine Art Gelbfilter auf die blaue Ausstrahlung des Luminophors und wird somit dieselbe wenigstens zum Teil unterdrücken.

** „Pyranin konz." ist zu beziehen von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

*** „*Permaphan* mit blauem Nachleuchten" ist zu beziehen von Auer-Ges. A.-G., Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

**** Man könnte eventuell das blau nachleuchtende Luminophor auf eine schmale Folie mittels der üblichen Einbettungsmittel aufbringen, durch einen wasserundurchlässigen Lack vor der Berührung mit Wasser schützen und das leuchtende Ende in das zu kontrollierende Fixierbad eintauchen.

Ob man diese Luminophore eventuell durch Zusätze radioaktiver Substanzen zum Dauerleuchten anregen kann, erscheint nicht sicher, zudem nicht empfehlenswert, da man in Dunkelkammern mit radioaktiven Substanzen nicht gern arbeitet, um eine Verschleierung des Photomaterials zu vermeiden.

Man kann den Gehalt des Fixierbades an Pyranin ohne weiteres erhöhen und bekommt dann das Aufleuchten desselben noch kräftiger und sinnfälliger; doch ist zu bedenken, daß man dann eventuell das Pyranin beim Wässern der Abzüge nicht völlig entfernen kann. Bei einem Gehalt des Fixierbades an Pyranin im Verhältnis 50000 : 1 bemerkt man nach dem Auswässern der Kopien auch nicht die geringste Anfärbung des Papierfilzes derselben. Bei sehr hohen Konzentrationen des Pyranins im Fixierbade zeigte sich übrigens die Merkwürdigkeit, daß sich das Pyranin aus neutralen oder alkalischen Fixierbädern beim Waschen photographischer Kopien besser aus dem Papierfilz auswässern ließ als aus sauren, mit diesem Indicator versehenen Fixierbädern.

Ob sich die neue Methode zur Kontrolle von Fixierbädern im Dunkeln auch auf andere photographische Bäder ausdehnen läßt, muß die Zukunft zeigen; die von Déribéré veröffentlichte Tabelle gibt — wie eingangs erwähnt — fluorescierende Indicatoren auch für andere p_H-Bereiche an. Man müßte nur jedesmal nach einem passenden Luminophor suchen, dessen Emission stets in einem anderen Wellenlängenbereich liegen muß als die sekundäre Fluorescenz-Strahlung des p_H-Indicators.

Zusammenfassung.

Die Kontrolle des p_H-Wertes eines photographischen Fixierbades im Dunkeln erfolgt mit *Pyranin*, einem wasserlöslichen, p_H-empfindlichen Fluorescenz-Indicator, dessen Fluorescenz durch Einbringen eines festen Luminophors angeregt wird. Dessen Emission liegt ungefähr in demselben Wellenlängenbereich wie die Absorption des Fluorescenz-Indicators. Das längere Zeit blau nachleuchtende Luminophor wird vor seiner Benutzung in der Dunkelkammer mit Tages- oder ungefiltertem Kunstlicht angeregt.

Literatur.

[1] Über die Theorie und optischen Eigenschaften der Leuchtstoffe siehe: Sewig, R.: Handbuch der Lichttechnik, S. 85ff, 208ff. Berlin: Springer 1938. — Riehl, N.: „Physik und technische Anwendungen der Luminiscenz". Berlin: Springer 1941. — de Ment, J.: „Fluorochemistry". Brooklyn, N. Y.: Chemical Publishing Company, Inc. 1945. — [2] Déribéré, M.: Ind. Chimique **24**, 163 (1937); vgl. auch diese Z. **110**, 38 (1937); **116**, 341 (1939). — [3] Kummerer: Diss. Berlin 1914.

Dr.-Ing. habil. J. Rzymkowski, Beuel/Bonn, Beethovenstraße 9.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über Piperazinbestimmung.

VI. Mitteilung[1].

Von

ANGELO CASTIGLIONI und MARIA NIVOLI.

(Eingegangen am 7. April 1952.)

In dieser Mitteilung beabsichtigen wir, über die Verwendungsmöglichkeiten des Natriumorthovanadats zur quantitativen Bestimmung des Piperazins zu berichten.

Wir beobachteten, daß man beim Hinzufügen einer wäßrigen Lösung von Natriumorthovanadat zu einer wäßrigen Piperazinlösung keinen Niederschlag erhält. Wenn man die Lösung ansäuert, beginnt bei Herabsinken des p_H-Wertes unter 7 die Abscheidung eines Niederschlages, der sich bei weiterer Zugabe von Säure, vorausgesetzt, daß es eine Mineralsäure ist, wieder löst, während er bei Verwendung von Essigsäure ungelöst bleibt. Bei Erhöhung der Essigsäuremenge erreicht die Menge des sich abscheidenden Niederschlages einen Höchstwert. Die Farbe des Niederschlages variiert je nach der vorhandenen Orthovanadatmenge. Während der Niederschlag bei geringen Orthovanadatmengen strohgelb ist, wird er mit zunehmender Menge Orthovanadat immer rötlicher und nimmt in Gegenwart eines großen Überschusses an Orthovanadat eine schöne Orangefärbung an. Die zahlreichen Analysen solcher Niederschläge zeigten, daß sich mit der Färbung, wie dies ja zu erwarten war, auch die Zusammensetzung ändert; dieselbe variiert jedoch unregelmäßig und es kann den Niederschlägen keine bestimmte Formel gegeben werden.

Nur wenn die Fällung in Gegenwart eines großen Überschusses von Orthovanadat (etwa 30 Teile Natriumorthovanadat auf 1 Teil Piperazin) und in saurem Mittel (p_H etwa 3,5) erfolgt, erhält man Niederschläge von beständiger Zusammensetzung, worin das Verhältnis zwischen Piperazin und Vanadiumpentoxyd konstant ist. Sie können alsdann bei quantitativen Bestimmungen benutzt werden, wie aus den Angaben der obenstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Gegeben mg	Gefunden in der Kälte mg	Gefunden beim Sieden mg
12,3	11,8	12,5
17,4	17,1	17,7
26,9	26,6	26,8
36,8	36,9	36,3
47	47,1	47,3

Wird die Fällung kalt ausgeführt und stets mit Mengen von Orthovanadat und Essigsäure der oben angegebenen Größenordnung, so fällt ein kristallinischer orangefarbiger Niederschlag aus, worin das Verhältnis zwischen Piperazin und Vanadiumpentoxyd 1 : 2,5 ist, und dem man auf Grund der analytischen Resultate die Formel:

$$4\ C_4N_2H_{10} \cdot 10\ V_2O_5 \cdot 7\ H_2O$$ geben kann.

Berechnet %: N 4,79; V_2O_5 79,44.
Gefunden %: N 4,73; V_2O_5 79,43.

Wenn hingegen unter den gleichen Bedingungen die Fällung in der Siedehitze erfolgt, so scheidet sich beim Erkalten ein kristallinischer orangeroter Niederschlag aus, der Piperazin und Vanadiumpentoxyd im Verhältnis von 1 : 2 enthält und der Formel $C_4N_2H_{10} \cdot 2\,V_2O_5 \cdot H_2O$ entspricht.

Berechnet %: N 5,98; V_2O_5 77,74.
Gefunden %: N 5,90; V_2O_5 77,53.

Der Niederschlag ist in der Wärme teilweise löslich und damit die Fällung vollständig sei, muß man wenigstens 7—8 Std abstehen lassen. Auch bei Fällung in der Kälte ist dieselbe Ruhezeit erforderlich, um quantitative Fällung zu erhalten.

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate erhält man durch Hinzufügen von 15 ml Eisessig zu 35 ml einer 4%igen wäßrigen Lösung von Natriumorthovanadat und Eintröpfeln von 4 ml der wäßrigen Piperazinlösung in die kalte bzw. zum Sieden erhitzte Lösung (je nach dem Falle). Nach sorgfältigem Schütteln läßt man 7—8 Std abstehen. Der Niederschlag wird gesammelt, mit etwa 100 ml 10%iger Essigsäure gewaschen und im Ofen bei 400° geglüht. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Vanadiumpentoxyds errechnet man alsdann den Piperazingehalt mittels des Verhältnisses 2 V_2O_5 : 1 $C_4N_2H_{10}$ für Fällung im Sieden und mittels des Verhältnisses 2,5 V_2O_5 : 1 $C_4N_2H_{10}$ für Fällung in der Kälte.

Literatur.

[1] I. bis V. Mitteilung: Diese Z. **117**, 25 (1939); **119**, 118 (1940); **121**, 347 (1941); **123**, 405 (1942); **133**, 193 (1951).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8
Turin (Italien).

Aus dem Institut für Allgemeine und Technische Chemie der
Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Direktor: Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans).

Manganometrische Bestimmung von Bariumperoxyd.

Von
J. Mattner.

(Eingegangen am 7. April 1952.)

Nach dem Buch „Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen" von W. Machu[1] ist allen Methoden, bei denen Bariumperoxyd durch Säuren zersetzt wird, der Nachteil gemeinsam, daß infolge von Sauerstoffverlusten zu niedrige und schwankende Werte erhalten werden. Es wurde jedoch im Gegensatz dazu gefunden, daß bei Verwendung einer geeigneten Säure zum Lösen des Bariumperoxyds und manganometrischer Bestimmung des entstandenen Wasserstoffperoxyds die Analysenergebnisse recht gut sind. Perchlorsäure, Salpetersäure, die aber von Stickoxyden frei sein muß, Essigsäure oder eventuell Phosphorsäure sind verwendbar. Schwefelsäure liefert wegen Umhüllung der Bariumperoxydteilchen durch gebildetes Bariumsulfat viel zu niedrige Ergebnisse und Salzsäure reagiert mit Permanganat. Diese beiden Säuren sind daher nicht zu gebrauchen. Die besten Erfahrungen wurden mit Perchlorsäure gemacht.

Die manganometrische Bariumperoxydbestimmung bei Verwendung von Perchlorsäure ist viel einfacher und schneller durchführbar als jodometrische[1] oder gasvolumetrische[2, 3] Bestimmungsvorschriften. Außerdem dürfte die angegebene Methode genauer sein, wie aus den erhaltenen Analysenwerten zu schließen ist.

Ausführung der Analyse.

300—400 mg genau gewogenes Bariumperoxyd werden unter gutem Umschwenken in 10—15 ml reine 15%ige Perchlorsäure eingetragen. Nach einigem Schütteln ist das Peroxyd bis auf einen Rest, der offenbar nicht aus Bariumperoxyd besteht, gelöst. Dieser Rückstand, der sich besonders bei technischen Produkten findet und auch nach längerer Zeit nicht in Lösung geht, kann vernachlässigt werden. Dann wird nach Zusatz von einigen Tropfen Mangansulfatlösung zur Verhinderung der Inkubationsperiode mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

Zu den in der Tabelle angegebenen Analysen wurde ein technisches Bariumperoxyd verwendet. Gasentwicklung wurde bei keinem Versuch wahrgenommen. Die benutzten Säuren verbrauchten kein Permanganat.

Die nach obiger Vorschrift unter Verwendung von Perchlorsäure erhaltenen Ergebnisse weisen nur eine geringe Streuung auf und sind, verglichen mit den anderen Werten, die höchsten.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Bestimmung des Bariumperoxyds.*

Versuch	Einwaage an techn. BaO_2 in mg	gefundenes BaO_2 in mg	Prozentgehalt des techn. Produktes an BaO_2
1a) $HClO_4$	1117,5	962,1	86,2
b)	478,9	412,3	86,1
c)	148,3	128,6	86,7
d)	232,1	201,9	86,9
			Mittel: 86,5
2a) HNO_3	387,2	333,5	86,1
b)	327,3	282,0	86,3
c)	278,3	238,5	85,6
d)	426,0	366,8	86,1
			Mittel: 86,0
3a) CH_3COOH	269,6	234,4	86,9
b)	287,1	247,6	86,3
c)	298,0	256,0	85,9
d)	310,0	268,7	86,6
			Mittel: 86,4
4a) H_3PO_4	455,5	386,7	84,8
b)	431,4	370,5	86,0
c)	374,6	317,3	84,8
d)	222,0	193,3	86,9
			Mittel: 85,6
5a) Jodom.	267,0	228,3	85,6
b)	502,9	430,0	85,4
c)	320,6	276,0	86,1
			Mittel: 85,7

Manganometrische Bestimmung unter Verwendung von HNO_3, CH_3COOH oder H_3PO_4.

Es wurden etwa 5 ml konz. Salpetersäure, verdünnt mit etwa 15 ml dest. Wasser verwendet. In der Salpetersäure löst sich das Bariumperoxyd nicht ganz so gut wie in Perchlorsäure.

Bei einer anderen Versuchsreihe dienten zum Lösen etwa 20 ml 25% ige Essigsäure. Vor der manganometrischen Bestimmung wurde die Lösung mit etwa 5 ml verd. Schwefelsäure versetzt, damit die Umsetzung Wasserstoffperoxyd-Kaliumpermanganat schneller verläuft (siehe dazu J. D'Ans und A. Kneip[4]). Das ausfallende Bariumsulfat stört nicht.

Etwa 5 ml 85% ige, reine Phosphorsäure wurden mit etwa 10 ml dest. Wasser verdünnt und das Bariumperoxyd eingetragen. Die Werte streuen hier stärker und sind tiefer als bei Verwendung von Perchlorsäure oder Essigsäure. Sie entsprechen denen, die mit der unten angewandten jodo-

metrischen Methode erhalten wurden. Phosphorsäure zur Analyse von Bariumperoxyd ist schon von C. E. WAGNER[5] vorgeschlagen worden.

Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse einer jodometrisch durchgeführten Meßreihe in Tab. 1 angegeben.

Jodometrische Bestimmung nach MERCK[1].

Eine Lösung von 3 g Weinsäure in 30 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 3 g Kaliumjodid in 30 ml Wasser gemischt und eine genau gewogene Menge Bariumperoxyd eingetragen. Nach 5 min Umschwenken wurden 6 ml 25%ige Salzsäure zugesetzt, weiter bis zur Lösung des Niederschlages umgeschwenkt und nach halbstündigem Stehen im Dunkeln mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. (Diese Lösung wurde jodometrisch gegen die vorher verwendete 0,1 n Permanganatlösung eingestellt.)

Wie man aus der Tabelle sieht, liefert die jodometrische Methode zwar zusammenliegende, aber etwas niedrigere Werte als die manganometrischen Verfahren. Wasserstoffperoxyd scheidet aus angesäuerten Jodidlösungen relativ langsam Jod aus, was neben einem geringen Zerfall des Wasserstoffperoxyds der Grund für einen Minusfehler sein könnte. Da ein Plusfehler bei den manganometrischen Methoden bei exakter Durchführung ausgeschlossen ist, während wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffperoxyds stets mit Minusfehlern gerechnet werden muß, kann man annehmen, daß die höchsten Werte die besten sind. Daher dürfte die manganometrische Methode mit Perchlorsäure die jodometrische an Genauigkeit übertreffen.

Literatur.

[1] MACHU, W.: Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. S. 367. Wien: Springer 1951, — [2] QUINCKE, J.: diese Z. **31**, 28 (1892). — [3] CHWALA, A.: Z. angew. Chem. **21**, 589 (1908); vgl. diese Z. **48**, 716 (1909). — [4] KNEIP: Diss. Rostock 1915. — [5] WAGNER, C. E.: Ind. Engin. Chem. **17**, 972 (1925). — [6] MATTNER, J., u. R. MATTNER: diese Z. **134**, 1 (1951).

Dr.-Ing. J. MATTNER, Berlin-Charlottenburg 2, Gartenufer 1 (Chemiegebäude).

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Über den Nachweis und die Bestimmung der Borsäure als Borweinsäureverbindung berichten J. A. GAUTIER und P. PIGNARD[1]. Borsäure bildet unter bestimmten Bedingungen ein Bariumborotartrat $Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24} \cdot 4\,H_2O$, das sehr schwer löslich ist und sich sowohl zu einer gravimetrischen quantitativen Halbmikrobestimmung der Borsäure (Umrechnungsfaktor für B = 0,01504) als auch zum quali-

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 793 (1951) (Faculté de Pharmacie de Paris).

tativen mikrochemischen Nachweis eignet. Der qualitative Nachweis ist bis zu einer Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ möglich, wobei 5 μg Bor erkennbar sind. — Als Fällungsreagens dient eine wäßrige Lösung, die im Liter 13 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 14 g Weinsäure und 240 g NH_4Cl enthält. Unmittelbar vor Gebrauch wird der zur Fällung zu verwendenden Lösung $^1/_{10}$ des Volumens an 15 n Ammoniaklösung zugesetzt. Die Fällung erfolgt in der Kälte mit dem 8—10fachen Volumen an Fällungsflüssigkeit (höchstens 100 ml). Filtriert wird nach 1—2 Std durch einen Filtertiegel, gewaschen mit einem Gemisch von 2 Volumen 15 n NH_4OH, 1 Volumen H_2O und 1 Volumen Aceton. Trockentemperatur 110°. Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen von 0,1—10 mg Bor im Mittel Abweichungen von $\pm 1\%$ des Sollwertes. Eine volumetrische Bestimmung ist ebenfalls möglich, wenn durch Umsetzung mit $K_2Cr_2O_7$ und jodometrische Titration der Bariumgehalt des Niederschlages ermittelt wird, wobei für Mengen von 0,03—0,1 mg Bor die Abweichungen $\pm 3\%$ betragen. W. Geilmann.

Aluminium. *Zum Nachweis von Aluminium* benutzen L. M. Kul'berg und I.S. Mustafin[1] 1,4-Dioxy-5,8-dichloranthrachinon (5,8-Dichlorchinizarin), erhalten aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon. Diese Verbindung reagiert wie andere α-Oxyanthrachinone mit neutralen Aluminiumsalzlösungen beim Erwärmen unter Bildung von säurebeständigen innermolekularen Verbindungen, welche eine intensive Fluorescenz in gewöhnlichem und insbesondere in filtriertem UV-Licht besitzen. — 1 bis 2 ml der zu untersuchenden neutralen Lösung werden mit einigen Tropfen gesättigter alkoholischer Reagenslösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. In Gegenwart von Al^{3+} färbt sich die Lösung intensiv rot und fluoresciert gelbgrün, im filtrierten UV-Licht orangerosa. Färbung und Fluorescenz ändern sich nicht bei Säurezugabe. Beim Nachweis von Al^{3+} in sauren Lösungen gibt man zu der Lösung geringe Mengen Kreide zu und erwärmt erneut. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion beträgt 0,5 μg Al^{3+} bei einer Grenzkonzentration von 1 : 2 Millionen, bei der Fluorescenzreaktion 0,1 μg Al^{3+} bei einer Grenzkonzentration von 1 : 10 Millionen. Zur Tüpfelanalyse wird ein Filterpapierstreifen mit der Reagenslösung getränkt und getrocknet. Man bringt dann auf das schwachgelb gefärbte Reagenspapier 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung und trocknet das Papier. In Gegenwart von Al^{3+} zeigt der Fleck im UV-Licht eine grellrosa Fluorescenz. Die Empfindlichkeit beträgt 0,002 μg Al^{3+} bei einer Grenzkonzentration von 1 : 1 Million. Zum Nachweis von Al^{3+} in Gegenwart anderer Elemente gibt man zu 1—2 ml Analysenlösung 0,1 g Kreide, kocht das Gemisch auf, gibt nach Abkühlen 5—7 Tropfen Reagenslösung zu und erwärmt erneut bis zum Sieden. In Gegenwart von Al^{3+} tritt beim Abkühlen eine intensive Rosafärbung ein, welche beim Ansäuern der kalten Lösung nicht verschwindet. Die Methode gestattet den Nachweis von weniger als 0,1% Al^{3+} in Be- und Th-Salzen. In Kupferlösungen tritt in Gegenwart von Al^{3+} eine rosa-violette Färbung ein, in Abwesenheit von Al^{3+} eine grau-violette. Es können weniger als 0,5% Al^{3+} in Kupfer nachgewiesen werden. In Gegenwart von großen Mengen Eisen wird das Reaktionsgemisch vor der Beobachtung 5—10fach verdünnt. Die Methode gestattet eine Bestimmung von 1% Al^{3+} in Eisen. A. Trofimow.

Als Reagens auf Aluminium wird von T. Gaspar-y Arnal und J. Miner-Liceaga[2] Na_2SO_3 in 60%igem Alkohol empfohlen. Die Fällung soll bei 40—50° vorgenommen werden, tritt aber zum Unterschied von Fe^{+++} schon in der Kälte

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (Ber. Akad. Wissensch. UdSSR.), N. S. 77, 285 (1951) [Russisch].

[2] An. Soc. españ. Fisic. Quim. 46, Ser. B, 299 (1950).

ein. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ in Wasser, $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ in 60%igem Alkohol. Sie wird durch Ammoniumsalze nicht merklich beeinflußt.

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium kann als Wägeform das neutrale Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ Verwendung finden, wenn man bei der Erhitzung der Probe ein Temperaturintervall von 400—525° einhält.

H. Mesech.

Die alkalimetrische Bestimmung von Aluminium, Cadmium, Kobalt, Zink, Quecksilber, Kupfer und Antimon unter Zuhilfenahme von Säure-Base-Indicatoren beschreibt F. J. Coetzee[1]. Im allgemeinen verwendet man Metallnitrate und titriert in einer Probe die freie Säure und in einer zweiten die Summe von freier Säure und Metall-Ion, das primär als basisches Salz gefällt wird, im Titrationsendpunkt jedoch quantitativ in Hydroxyd bzw. Oxyd umgewandelt ist. Eine Ausnahme bildet Kupfer, das als Sulfat verwendet wird und von dem ein basisches Salz konstanter Zusammensetzung aus dem Titrationsprozeß hervorgeht. — *Aluminium.* Man titriert die freie Säure mit carbonatfreier n Natronlauge bei Anwendung eines Mischindicators aus Dimethylgelb und Methylenblau, der bei dem p_H-Wert 3,3 umschlägt. Titriert man mit 0,1 n Natronlauge, so muß man mit Hilfe von Alkalifluorid oder Alkalioxalat in den entsprechenden Aluminiumkomplex überführen, ehe man die freie Säure ermittelt. Diese findet man dann durch Titration bis zum Phenolphthalein-Endpunkt. Die Bestimmung der Summe von freier Säure und Aluminium erfordert einen Vorversuch. Er besteht darin, daß man die Lösung nach Zusatz von 2—3 ml Nitrobenzol je 0,1 g Al und 10—15 Tropfen 0,1%iger Phenolphthaleinlösung je 100 ml Lösung mit n oder 0,1 n Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur auf Rot titriert. Im Hauptversuch titriert man bei Siedehitze bis zum gleichen Verbrauch an Maßlösung wie im Vorversuch, kühlt dann ab, fügt erst jetzt Nitrobenzol und den Indicator zu und titriert zu Ende, wobei nur noch einige Tropfen Maßlösung verbraucht werden. Das zunächst ausfallende basische Aluminiumnitrat setzt sich erst bei Siedehitze vollständig zu Hydroxyd um. Nitrobenzol verhindert die Auflösung des Hydroxyds durch überschüssige Lauge zu Aluminat und gewährleistet damit einen scharfen Endpunkt. Der Flüchtigkeit wegen setzt man Nitrobenzol nicht schon bei Siedehitze zu der Lösung. Die Schutzwirkung von Nitrobenzol auf Aluminiumhydroxyd deutet der Verfasser ähnlich wie die einer organischen Phase auf Silberchlorid bei der Chloridbestimmung nach Volhard. Sechs Beleganalysen von Aluminiumnitratlösungen zeigen bei Verbrauchen von 22,62—35,94 ml n oder 0,1 n Lauge Abweichungen zwischen +0,06 und —0,08 ml vom Sollwert. Der Einfluß von Chlorid und Sulfat auf das Verfahren äußert sich in dem schwieriger werdenden Übergang von basischem Salz in Hydroxyd. Gelingt es noch, basisches Aluminiumchlorid durch entsprechend langsame Titration vollständig in Hydroxyd überzuführen, so ist dies bei basischem Aluminiumsulfat nicht mehr der Fall. In Gegenwart von Sulfat muß man dieses vielmehr durch überschüssiges Bariumnitrat ausfällen, bevor man titriert. Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Bariumsulfat ist nicht nötig. — *Cadmium.* Zur Titration der freien Säure mit n-Lauge kann man jeden Indicator wählen, dessen Umschlagsbereich innerhalb der p_H-Grenzen 2,9 und 6,5 liegt. Für Titrationen mit 0,1 n-Lauge engen sich diese Grenzen auf die p_H-Werte zwischen 3,7 und 6,5 ein. Zur Bestimmung von freier Säure + Cadmium titriert man Cadmiumnitratlösungen mit carbonatfreier Lauge bei Temperaturen oberhalb 70° unter Zusatz von 2 ml 0,05%iger Thymolphthaleinlösung (zu dieser verwendet man 70%igen Alkohol) je 100 ml Lösung. Es sind Blindproben nötig. Chlorid muß abwesend sein, Sulfat ist zuvor durch Bariumnitratlösung auszufällen. Sechs Beleganalysen

[1] J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 997, 2098.

zeigen Abweichungen zwischen +0,02 und —0,03 ml n bis 0,1 n Lauge vom Sollwert. — *Kobalt.* Zur Titration der freien Säure ist die Anwendung von Bromkresol-Purpur (schlägt im p_H-Bereich 5.2—6,8 um) als Indicator zu empfehlen. Zur Bestimmung von freier Säure + Kobalt macht man einen Vorversuch, indem man die siedend heiße Kobaltnitratlösung mit 2 ml 0,05%iger Thymolphthaleinlösung je 100 ml Volumen versetzt und mit carbonatfreier Lauge unter lebhaftem Umschwenken titriert, wobei man die Lösung ständig beim Kochen erhält. Im Hauptversuch titriert man zunächst ohne Indicator bei 70—80°, unterbricht die Titration 0,2—0,3 ml vor dem erstmalig festgestellten Endpunkt, erhitzt zum Sieden und kocht, bis der blaue Niederschlag rosa geworden ist. Dann kühlt man ab, fügt den Indicator zu und titriert bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Im Endpunkt färbt sich die Lösung blau. Chlorid und Sulfat stören. Sulfat kann durch Bariumnitratlösung unschädlich gemacht werden. Sechs Beleganalysen zeigen Abweichungen zwischen +0,03 und —0,03 ml n bis 0,1 n Lauge vom Sollwert. — *Zink.* Freie Säure titriert man in Zinklösungen $< 0{,}1$ m mit n Natronlauge bis zum Farbumschlag von Dimethylgelb oder Bromphenolblau und in Zinklösungen $< 0{,}02$ m mit 0,1 n Lauge bis zum Farbumschlag von Methylrot. Es ist langsame Titration unter lebhaftem Umschwenken erforderlich. Freie Säure + Zink bestimmt man zunächst in einer Vorprobe angenähert durch Heißtitration der Zinknitratlösung bis zum Phenolphthalein-Endpunkt. Die Hauptprobe titriert man heiß bis 0,3—0,4 ml vor dem in der Vorprobe bestimmten Endpunkt, kühlt ab, fügt Mischindicatorlösung für p_H 9 zu[1] und titriert zu Ende. Farbumschlag von Gelb nach Violett. Sechs Beleganalysen zeigen Abweichungen von +0,01 bis —0,03 ml vom Sollwert (etwa 25 ml). Chlorid verursacht Unterwerte, wenn man die Heißtitration nicht bis in nächste Nähe des Endpunktes führt. Sulfat ist durch Fällung mit überschüssigem Bariumnitrat in der Kälte unschädlich zu machen. — *Quecksilber.* Zur Titration der freien Säure in Hg-Lösungen $< 0{,}1$ m verwendet man n Lauge in Gegenwart einer äquivalenten Menge Alkalichlorid. Indicator ist Dimethylgelb. In Hg-Lösungen $< 0{,}02$ m titriert man mit 0,1 n Lauge unter Zusatz von wenigstens 3 Äquivalenten Alkalichlorid, wobei Bromkresolgrün oder der Mischindicator für p_H 5,1[1] den Endpunkt anzeigt. Zur Titration von freier Säure + Quecksilber in Quecksilbernitratlösungen kann jeder Indicator verwendet werden, dessen Umschlagsbereich zwischen p_H 4,6 und 8,8 liegt. Vorzuziehen wegen augenfälligeren Umschlags sind Indicatoren, deren alkalische Farbe Violett oder Blau ist, wie Thymolblau, Bromthymolblau oder Bromkresolpurpur. In Gegenwart von Chlorid ist folgendermaßen vorzugehen: In einem Vorversuch fällt man Chlorid mit überschüssigem Silbernitrat und titriert heiß bis zu dem vorläufigen Endpunkt, der durch Bromkresolpurpur angezeigt wird. Im Hauptversuch titriert man in der Kälte und fällt mit Silbernitrat erst, knapp bevor man den provisorischen Endpunkt erreicht hat. Dann erhitzt man zum Sieden, fügt erst jetzt Bromkresolpurpur zu und titriert aus. Sechs Beleganalysen zeigen Abweichungen zwischen 0 und —0,03 vom Sollwert (etwa 25 ml). — *Kupfer.* In Kupferlösungen $< 0{,}02$ m verwendet man bei der Titration der freien Säure Bromkresolgrün oder einen Mischindicator, der bei p_H 4,4—6,0 umschlägt, zur Endpunktsanzeige. Bemerkenswert ist, daß der Umschlagsbereich der Indicatoren in Gegenwart der Kupferlösung zu niedrigeren p_H-Werten verschoben ist. Die Bestimmung von freier Säure + Kupfer durch Titration mit Lauge in der Hitze liefert Ergebnisse, die über einen weiten Bereich unabhängig von der Kupfersulfatkonzentration sind. Sie führt zur Bildung des beständigen basischen Salzes $CuSO_4 \cdot 3\,CuO \cdot aq$, wenn man bei Temperaturen über 60° C titriert. Es ist jeder Indicator verwendbar, dessen Umschlagsbereich zwischen p_H 5,8 und 9,9 liegt.

[1] Mischindicator nach Kolthoff und Rosenblum „Acid-Base Indicators" 1937.

Vorzuziehen sind Indicatoren, die mit Alkali nach Violett bis Rot umschlagen. Günstigste Titrationsbedingungen sind: etwa 0,1—0,01 m Kupferkonzentration, Temperatur über 60° C und Phenolphthalein oder noch besser o-Kresolrot als Indicator. Liegen Kupferchlorid- oder -nitratlösungen vor, so fügt man vor der Titration hinreichende Mengen von Natrium- oder Kaliumsulfat zur Kupferlösung. Sechs Beleganalysen zeigen Abweichungen von 0 bis —0,04 ml vom Sollwert (etwa 25 ml). — *Antimon.* In Lösungen von Brechweinstein läßt sich Antimon bei Siedetemperatur unter Verwendung von Thymolphthalein als Indicator gemäß der Gleichung

$$2\,C_4H_4O_6K(SbO) + 2\,KOH = Sb_2O_3 + 2\,C_4H_4O_6K_2 + H_2O$$

genau titrieren. — Der Verfasser gibt schließlich noch Anweisungen zur alkalimetrischen Analyse von sauren Mischungen aus Quecksilber-, Kupfer- und Kobaltsalzlösungen und von sauren Mischungen aus Quecksilber-, Kupfer- und Cadmium-Salzlösungen, die jedoch durch keine Beleganalysen gestützt werden. R. Lang.

Für die Bestimmung von Scandium empfehlen L. Pokras und P. M. Bernays[1] das Fällungsverfahren mit 8-Oxychinolin, mit dem 0,04—0,6 Millimole Scandium einwandfrei erfaßt werden können. Die Scandiumfällung ist im p_H-Bereich 6,5—8,5 quantitativ. Der Zusatz von Aerosol verhindert das Hochklettern sowie das Anhaften des Niederschlages an den Wänden des Glasgefäßes. Die optimale Fällungstemperatur beträgt ungefähr 70° C, es muß stets ein Überschuß von Oxin angewandt werden. Nach 2—5stündigem Trocknen bei 100—110° hat der Niederschlag die konstante Zusammensetzung $Sc(C_9H_6NO)_3 \cdot C_9H_7NO$. Versuche, bei 165° einen Niederschlag entsprechend der Formel $Sc(C_9H_6NO)_3$ zu erhalten, scheiterten. Der Analysenfehler beträgt 0,7% oder weniger.

Methode: Man verdünnt die von störenden Ionen, z. B. Aluminium, seltenen Erden usw., befreite Lösung, die Scandium als Chlorid, Nitrat oder Perchlorat enthält, auf 110 ml, gibt 5 Tropfen einer 0,005%igen wäßrigen Aerosollösung zu und erhitzt auf 75° C. Hierauf versetzt man mit 10 ml einer 5%igen Lösung von 8-Oxychinolin in 2 n Essigsäure und 45 ml Pufferlösung (30 ml 2 n Ammoniumacetat + 15 ml 2 n Ammoniumhydroxyd). Der p_H-Wert der Lösung soll ungefähr 8,5 betragen. Werden mehr als 10 ml Oxinlösung zugegeben, erhöht sich die Anzahl der Milliliter Ammoniumhydroxyd in der Pufferlösung um den gleichen Betrag. Nach 2stündigem Stehen bei gelegentlichem Umrühren wird durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert, mit höchstens 150 ml destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur ausgewaschen und bei 100—110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

H. Schmidt.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Cer im Ultraviolett geben A. T. Medalia und B. J. Byrne[2] folgende Anweisung: 10 ml der n schwefelsauren Cerlösung, enthaltend 0,04—0,2 mg Cer, versetzt man in einem 30-ml-Becherglas mit 0,5 mg Silbernitrat, 24 mg Kaliumpersulfat und ein wenig Siliciumcarbid als Siedesteinchen. Man kocht 5—10 min und ersetzt das verdampfte Wasser, so daß das Volumen nicht unter 6 ml sinkt. Dann überspült man die abgekühlte Flüssigkeit in einen 10-ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion dieser Lösung in einer Quarzzelle bei 320 mμ, wo das Maximum der Absorption liegt. Man eicht mit einer Cerlösung, die $1{,}11 \cdot 10^{-4}$ in bezug auf Cer und 1 n in bezug auf Schwefelsäure ist.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 757 (1951) (Illinois Institute of Technologie, Chicago, Ill.).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 453 (1951) (Brookhaven National Labor. Upton, Long Island, N. Y.)

Das Beersche Gesetz ist im untersuchten Bereich erfüllt. Die Methode ist 20mal empfindlicher als die Bestimmung im sichtbaren Licht. Noch 0,003 mg Cer sind erfaßbar. Die Verwendung von größeren Mengen Persulfat und von Ammoniumsalzen ist zu vermeiden, weil Persulfat und das aus dem NH_4-Ion sich bildende Nitrat-Strahlung von 320 mμ gleichfalls stark absorbieren. Es stören ferner Fe^{3+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- und VO_3^-. Cu^{2+} ist von nur geringem Einfluß und kann durch Extinktionsbestimmung bei 340 mμ praktisch ganz ausgeschaltet werden. R. Lang.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Siliciumcarbid erhitzt man nach J. Baron[1] 3 g Probe in oxydierender Atmosphäre auf 725 $\pm$ 25° bis zur Gewichtskonstanz. Dabei verbrennt der freie Kohlenstoff, während Siliciumcarbid unangegriffen bleibt. — Bei etwa 860° findet wieder eine Gewichtsvermehrung statt infolge Reaktion nach der Gleichung

$$SiC + {}^3/_2\,O_2 = SiO_2 + CO.$$

W. Dewald.

Über die photometrische Bestimmung der Kieselsäure als Silicomolybdänblau stellte C. Ferrari[2] neue Untersuchungen an. Dabei wurde die bereits bekannte Tatsache bestätigt[3], daß eine bestimmte Acidität zwecks Bildung des gelben Silicomolybdänsäurekomplexes eingehalten werden muß, nämlich etwa p_H 1,6—2,0. In stark mineralsaurer Lösung unterbleibt die Bildung des Komplexes vollständig. Eine hohe Acidität ist aber wiederum bei der Reduktion des Komplexes zu Molybdänblau notwendig, um zu verhindern, daß die überschüssig vorhandene, nicht komplex gebundene Molybdänsäure mit reduziert wird. Die notwendige Acidität hängt von der Molybdatkonzentration ab; sie beträgt für 72, 144, 216 mg Ammoniummolybdat in 100 ml Lösung 25, 50, 75 ml n H_2SO_4. Man muß also bei der Kieselsäurebestimmung die Acidität in 2 Stufen steigern. Als Reduktionsmittel bevorzugt der Verfasser Hydrazinsalz, weil die erhaltene Blaufärbung sehr beständig ist, weil die Oxydationsprodukte des Hydrazins farblos sind und daher nicht stören, und schließlich weil damit die Möglichkeit der Kieselsäurebestimmung neben Eisen gegeben ist (das zu dem nicht störenden Eisen(II)-salz reduziert wird.) Über die SiO_2-Bestimmung neben Eisen und auch neben Phosphorsäure stellt der Verfasser weitere Versuche in Aussicht. Durch die Molybdänreaktion wird nur die lösliche, nicht die kolloid vorhandene Kieselsäure erfaßt. Um diese mitzubestimmen überführt man sie mit $NaHCO_3$ in lösliche Form.

Aufstellung der Eichkurve. Von einer Standardlösung, die im ml 0,1 mg SiO_2 als Natriumsilicat enthält, entnimmt man 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 mg SiO_2 entsprechende Mengen, verdünnt auf 50 ml und setzt 5 ml einer wäßrigen Lösung von 14,4 g Amoniummolybdat im Liter zu (= 60 mg Molybdänsäure). Nach Zugabe von 0,3 bis 0,4 ml einer Lösung von 240 ml konzentrierter Schwefelsäure (D 1,84) im Liter, durch die der p_H-Wert der Analysenlösung auf 1,5—2,0 herabgesetzt wird, läßt man 10 min stehen, setzt 1 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung und sofort 4,6—4,7 ml obiger Schwefelsäure zu. Man erwärmt auf einem siedenden Wasserbad, kühlt nach 30 min ab, verdünnt auf 100 ml und photometriert. Das Beersche Gesetz ist im untersuchten Bereich (0 bis 5 μg SiO_2/ml) gültig. Statt die Eichkurve zu benutzen, kann man daher auch mit dem Analysenfaktor rechnen. Er beträgt bei Verwendung des Pulfrich-Photometers mit Filter S 61 7,943 und ergibt μg/ml SiO_2. — Hierbei wird nur die gelöste Kieselsäure bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtkieselsäure

[1] Chim. anal. **33**, 266 (1951) (École supérieure des Mines, Nancy).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 585 (1951) (Universität Bologna).

[3] Vgl. u. a. R. K. Iler und P. S. Pinkney, Ind. Eng. Chem. **39**, 1379 (1947).

versetzt man die Ausgangslösung mit 0,2 g Natriumhydrogencarbonat, gibt 5 ml Molybdatlösung zu, säuert mit 0,6 ml der verdünnten Schwefelsäure an (0,3 ml davon werden vom Natriumhydrogencarbonat verbraucht), läßt 10 min stehen und verfährt weiter wie angegeben. A. Eichler.

Für die gravimetrische Mikrobestimmung des Germaniums eignen sich nach vorläufigen Versuchen von F. Hecht und Gertrude Bartelmus[1] die zum Teil bereits bekannten Fällungs- und Wägungsverfahren in Form der Verbindungen des Pyridins[2], Cinchonins[3] und 8-Oxychinolins[4] mit der Germano-12-molybdänsäure bzw. Germano-12-wolframsäure, wenn man empirische Umrechnungsfaktoren verwendet, die zum Teil mit der zu bestimmenden Germaniummenge variieren. W. Geilmann.

Zinn. *Die colorimetrische Methode zur Bestimmung von Zinn* nach R. E. D. Clark[5] mit Hilfe von Dithiol (4-Methyl-1,2-dimercaptobenzol), das mit sauren Zinnsalzlösungen in der Wärme eine rote Suspension liefert, verbessern C. Kenyon und T. C. J. Ovenston[6], indem sie die Suspension durch Zusatz von „Belloid T. D." bis auf eine Konzentration von mindestens 10 μg im ml stabilisieren. Belloid T. D. ist ein sulfoniertes Kondensationsprodukt aus Naphthalin und Formaldehyd und wird in fester Form von Geigy & Co. in den Handel gebracht. Es wirkt als Schutzkolloid und macht die Zinnsuspension einer spektrophotometrischen Messung zugänglich. R. Lang.

Ein acidimetrisches Verfahren zur Zinnbestimmung, das ohne Anspruch auf höhere Genauigkeit als $\pm$ 1,5% den Vorteil der Zeitersparnis bietet, schlägt V. K. Zolotuchin[7] vor. Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Natriumtartrat nach der Gleichung $Sn^{4+} + C_4H_4O_6^{2-} + H_2O = C_4H_2O_6 \cdot SnO^{2-} + 4\,H^+$ werden vier Äquivalente Säure gebildet. Durch Titration mit Natronlauge (Phenolphthalein) findet man die Summe von vierwertigem Zinn und ursprünglich vorhandener freier Säure. Die freie Säure bestimmt man nach A. Molotkova und V. K. Zolotuchin[8] durch Titration nach Fällung des Zinns als Cyanoferrat(II) (Indicator: Methylrot). Liegt das Zinn teilweise in zweiwertiger Form vor, so empfiehlt sich Titration mit Jodlösung. Durch die Oxydation mit Jod wird die Acidität der Lösung nicht verändert, so daß anschließend die acidimetrische Bestimmung des Gesamtzinns mit Natriumtartrat ausgeführt werden kann.

Bestimmung der freien Säure. Ein aliquoter Teil der zu analysierenden Zinn(IV)-Lösung, die an Säure 0,5—2fach normal sein soll, wird in einem Meßkolben mit Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung in der 1,5—2fachen stöchiometrisch berechneten Menge versetzt. Sobald sich ein Niederschlag zu bilden beginnt, füllt man mit einer Mischung (1:1) aus Äthylalkohol und 1 n Ammoniumnitratlösung bis zur Marke auf. Man gießt durch ein Faltenfilter und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats nach Zusatz von Methylrot mit Natronlauge. Bei Säurekonzentrationen unter 0,5 n

---

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 466 (1951). (II. Chemisches Universitätslaboratorium Wien.)

[2] W. Geilmann und K. Brünger, Biochem. Z. **275**, 375 (1935).

[3] G. R. Davies und G. Morgan, Analyst **63**, 388 (1938).

[4] I. P. Alimarin und O. A. Aleksejewa, J. Applied Chem. USSR **12**, 1900 (1939).

[5] Analyst **61**, 242 (1936); **62**, 661 (1937); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939).

[6] Nature (Lond.) **167**, 727 (1951).

[7] Ž. anal. Chim. **6**, 300 (1951) [Russisch] (Staatsuniversität Lemberg).

[8] Zavodskaja Labor. (Betriebslab.) **14**, 46 (1948) (Russisch).

findet man zu hohe Werte, so daß die Bestimmung nach Zusatz einer entsprechenden Menge Salzsäure wiederholt werden muß.

Bestimmung des vierwertigen Zinns. Ein anderer aliquoter Teil der zu analysierenden Lösung (eventuell nach Oxydation von Zinn(II) mit Jodlösung) wird mit der 1—2fachen stöchiometrisch berechneten Menge 1 n Natriumtartratlösung versetzt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1 n Natronlauge titriert. Wenn bei hoher Zinnkonzentration der Umschlag schwer zu erkennen ist, so empfiehlt es sich, die Lösung auf das 3—4fache Volumen zu verdünnen. W. Antoni.

Zur potentiometrischen Bestimmung von Zinn(II)-chlorid und von Zinksalz wendet D. F. Swinehart[1] die Dead-stop-Methode unter Benutzung der Apparatur von Foulk und Bawden[2] an. Man arbeitet wie folgt: 10 ml der von Luft befreiten 0,005 n *Zinn(II)-chloridlösung* titriert man in einem weiten Reagensrohr, während ein lebhafter Kohlendioxydstrom für gutes Durchrühren sorgt, bei 50 Millivolt Spannung zwischen den Elektroden und der Galvanometerempfindlichkeit von $1{,}7 \times 10^{-8}$ Ampere je mm mit 0,005 n Jodlösung. Ein bleibender größerer Galvanometerausschlag zeigt den Endpunkt an. Die Ergebnisse gleichartiger Versuche stimmen auf 0,1—0,2% überein. — Bei gleicher Galvanometerempfindlichkeit aber 200 Millivolt Spannung zwischen den Dead-stop-Elektroden titriert man *Zinksulfatlösung,* deren Konzentration bis herab zu 0,005 m betragen kann, in Gegenwart von 2 g Ammoniumsulfat und 2 ml 6 n Schwefelsäure auf 100 ml Lösung mit Cyanoferrat(II)-Lösung von mindestens 0,0033 m Konzentration. Erreichbare Genauigkeit wie vorhin. R. Lang.

Die für die Makroanalyse entwickelte Methode der volumetrischen Titanbestimmung[3] wendet F. Bischoff[4] für mikroanalytische Bestimmungen an. Arbeitsvorschrift für reines TiO_2: 0,01 g TiO_2 schließt man mit 0,4 g $(NH_4)_2SO_4$ und 1—2 ml konz. Schwefelsäure im Mikroquarzglastiegel auf. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 5 ml Schwefelsäure (1:5) und schüttelt gut um. Während man einen 50 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben durch Einleiten von CO_2 aus einem Kippschen Apparat luftfrei macht, wägt man 0,4 g reines Eisenpulver ab und gibt dieses in den Erlenmeyer-Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel mit Zu- und Ableitungsrohr für CO_2 verschlossen ist. Nach Durchleiten eines kräftigen CO_2-Stromes wird die oben vorbereitete Ti(IV)-sulfatlösung in den Erlenmeyer-Kolben übergespült und noch 2 ml Schwefelsäure (1:1) werden beigegeben. Man schwenkt um, erwärmt gelinde und steigert die Temperatur mit fortschreitender Auflösung des Eisenpulvers, bis alles klar gelöst ist. Dann läßt man im CO_2-Strom erkalten und titriert unter ständigem Durchleiten von CO_2 mit 0,01 n Eisen(III)-sulfatlösung. Einige Tropfen KSCN-Lösung dienen als Indicator. Die Abweichungen von gravimetrisch bestimmten Titanwerten betragen — 0,25 bis + 0,47%. Niob stört nicht. R. Lang.

Zirkonium. *Als selektives Reagens für Zirkonium* benützen A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao[5] Phthalsäure, die gegenüber Tannin[6] eine bessere Trennung von Thorium, Titan und Zinn gestattet. Die Fällung von Zirkonium mit Phthalsäure ist quantitativ, sofern die Lösungen in bezug auf freie Salzsäure nicht

[1] Analytic. Chemistry **23**, 380 (1951). (Univ. of Oregon, Eugene, Ore.)

[2] J. Amer. Chem. Soc. 48, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932); **128**, 313 (1948).

[3] F. Bischoff, diese Z. **130**, 195 (1950).

[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 251 (1951).

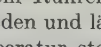
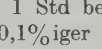
[5] Analyst (Lond.) **75**, 684 (1950). (Andhra University Waltair, Indien.)

[6] W. R. Schoeller, Analyst **69**, 259 (1944); vgl. diese Z. **131**, 447 (1950).

mehr als 0,35 n sind. Am besten wird die Salzsäurekonzentration in der Endlösung auf 0,3 n eingestellt. Die aus saurer Lösung gefällten Niederschläge sind gelatinös, in Anwesenheit ausreichender Mengen Ammoniumnitrat werden sie aber flockig und setzen sich schnell ab.

Methode: Zu der Chloridlösung gibt man 30 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung und setzt anschließend genügend 2 n Salzsäure hinzu, um in dem Endvolumen von 200 ml 0,3 n HCl-Konzentration zu erhalten. Nach dem Verdünnen auf 100 ml erhitzt man zum Sieden, setzt unter ständigem Rühren 100 ml kochende 4%ige Phthalsäurelösung zu, hält noch 2 min im Sieden und läßt dann 2 Std auf kochendem Wasserbad und 1 Std bei Zimmertemperatur stehen. Man filtriert, wäscht einmal mit heißer, 0,1%iger Lösung von Phthalsäure in 0,3 n Salzsäure, anschließend mit 0,1%iger Phthalsäurelösung in 2%iger Ammoniumnitratlösung, verascht, glüht und wägt als ZrO_2.

Die Resultate stimmen ausgezeichnet mit den nach dem Mandelsäure[1]- und dem m-Nitrobenzoesäureverfahren[2] erhaltenen Werten überein. Mit der Phthalsäuremethode kann Zirkonium von den meisten Elementen, z. B. von Th, Fe, Al, Be, U, Mn, Ni, seltenen Erden in einer Operation getrennt werden; die Trennung von Sn, Ti, V und Cr erfordert doppelte Fällung (Lösung des ersten Niederschlages in Salzsäure 1:1). H. Schmidt.

Spezifisches Fällungsmittel für Zirkonium ist nach M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao[3] m-Kresolessigsäure  , die leichter herzustellen und zu reinigen ist[4]. Die Abscheidung der Zirkonverbindung mit der Formel  (R = organ. Säureradikal) ist in 0,2—0,25 n salzsaurer Lösung quantitativ. Nur in Gegenwart von Titan, Zinn(II)-, Vanadyl- oder Chrom(III)-Ion ist eine doppelte Fällung erforderlich, wohingegen Thorium auch bei einmaliger Fällung nicht im Zirkoniumniederschlag nachzuweisen ist.

Man versetzt die nicht mehr als 0,1 g Zirkonoxyd enthaltende Lösung mit so viel 2 n Salzsäure, daß sie beim Volumen von 200 ml 0,2 n salzsauer wird, gibt 10 g festes Ammoniumnitrat zu, verdünnt auf 100 ml, bringt zum Sieden und fügt unter dauerndem Rühren eine Lösung von 2 g m-Kresolessigsäure in 100 ml siedendem Wasser zu. Nach 5 min weiterem Sieden läßt man den flockigen, voluminösen Niederschlag absitzen, filtriert durch ein aschefreies Papierfilter, wäscht erst mit heißer 0,1%iger Lösung des Reagenses in 0,2 n Salzsäure, dann mit Wasser aus, verascht und wägt das Zirkon(IV)-oxyd. Wenn doppelte Fällung erforderlich ist, bringt man das Filter mit dem Niederschlag nach kurzem Auswaschen in das Fällungsgefäß zurück, löst in heißer 1:1 verdünnter Salzsäure, verdünnt, gibt die für 200 ml 0,2 n salzsaure Lösung noch erforderliche Säure zu und verfährt weiter wie angegeben.

Bei Einhaltung des angegebenen Säuregrades fallen auch die dreiwertigen seltenen Erden (Ceritgruppe) nicht mit; Sulfat-Ion stört die Bestimmung. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Zirkonium verwenden A. A. Astanina und E. A. Ostroumov[5] das Mandelsäureverfahren von Ch. A. Kumins[6], das genau beschrieben wird.

[1] Vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).

[2] M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao, diese Z. **133**, 248 (1951).

[3] Analytic. Chemistry **25**, 539 (1951). (Andhra University, Waltair, Süd-Indien.)

[4] Koelsch, C. F., J. Americ. Chem. Soc. **53**, 304 (1931).

[5] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 27 (1950) [Russisch].

[6] Vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).

Ergänzend teilen die Verfasser mit, daß die Abscheidung des mandelsauren Zirkoniums bei einem ZrO_2-Gehalt von 0,0010 g und niedriger, insbesondere in Gegenwart anderer Elemente, sehr langsam erfolgt. Man läßt in diesem Fall die Lösung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, wäscht den Niederschlag mit kalter Waschflüssigkeit, trocknet 1 Std bei 110—120° und wägt. Der Umrechnungsfaktor für ZrO_2 beträgt 0,1772. *Zur Bestimmung von Zirkonium in Mineralien*[1] wird die Einwaage mit einem Soda-Boraxgemisch (2:1) oder bei geringem Zirkoniumgehalt nur mit Soda geschmolzen. Kieselsäure wird mit Salzsäure getrennt, der Niederschlag nach Behandlung mit Schwefel- und Flußsäure mit Natriumpyrosulfat geschmolzen und gelöst. Bei Anwesenheit von Phosphor wird die Schmelze mit heißem Wasser behandelt, der Niederschlag filtriert, mit 2%iger Sodalösung gewaschen und bei niedriger Temperatur verascht. Man digeriert den Rückstand mit heißer Salzsäure und trennt die Kieselsäure. Die erhaltene Lösung wird auf 100 ml eingeengt, mit Salzsäure (1,19) versetzt, Zirkonium mit Mandelsäurelösung warm gefällt, nach dem Abkühlen filtriert und kalt gewaschen. Fe, Al, Cr, Ti und V stören die Bestimmung nicht. A. Trofimow.

Thorium. Zur Bestimmung von *Thorium neben Uran* fällen T. K. S. Murthy, B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao[2] mit m-Nitrobenzoesäure oder o-Chlorbenzoesäure aus salpetersaurer Lösung im p_H-Bereich von 2,6—2,8. In stärker sauren Lösungen ist die Fällung nicht quantitativ, in mehr alkalischen fällt Uran mit. Die Niederschläge sind in Mineralsäuren leicht löslich, so daß eine Umfällung keine Schwierigkeit bereitet. In vielen Fällen genügt eine einmalige Fällung, wobei selbst bei 60facher Menge des Urans gegenüber der des Thoriums nur Bruchteile von Milligrammen Uran im Thoriumniederschlag zu finden sind. Die gegen Thymolblau auf den erforderlichen p_H-Wert gebrachte Lösung wird nahezu siedend mit einer Lösung des Fällungsreagenses versetzt; ausgewaschen wird mit einer verdünnten Lösung des Reagenses. Zum Umfällen löst man den Niederschlag in heißer verdünnter Salpetersäure. A. Eichler.

Über die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden mit Camphersäure stellten D. S. N. Murty und Bh. S. V. Raghava Rao[3] Versuche an. Camphersäure, die eine relativ starke Säure ist, fällt Thorium nur aus acetatgepufferter Lösung quantitativ aus. Der zur vollständigen Fällung notwendige p_H-Wert beträgt 4,2 oder höher. Seltene Erden werden, wenn sie in gleicher Menge wie ThO_2 vorliegen, mitgerissen, obwohl sie allein erst bei und oberhalb p_H 6,2 Niederschläge bilden; eine zweite Fällung beseitigt diese Störung. Der optimale p_H-Wert für die Trennung von ThO_2 und Ceriterden beträgt 4,4. Wird die Trennung nach Vorschrift durchgeführt, so schadet selbst ein 15facher Überschuß an seltenen Erden nichts. Der Thorium-Niederschlag hat nach Trocknen bei 105° die Formel $OTh(OOC)_2C_8H_{14} \cdot 3\,H_2O$ (nicht ganz stöchiometrisch). Er ist in konzentrierter Ammoniumacetat-Lösung beträchtlich löslich, bei Gegenwart von überschüssiger Camphersäure bis zu Ammoniumacetat-Konzentrationen von 5% genügend schwer löslich. Die Anwesenheit von Ni und Co schadet nichts, dagegen werden Ti, Ce^{IV}, Fe^{III}, Al und Be vollständig, Pb, Cu und U teilweise mit ausgefällt.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung, die etwa 75 mg ThO_2 enthält, wird gegen Kongorot neutralisiert, auf 100 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 5 ml 10%iger

[1] Vgl. auch G. Gavioli und E. Traldi, Metallurg. ital. **42**, 179 (1950); vgl. diese Z. **134**, 218/19 (1951).

[2] J. Indian. Chem. Soc. **27**, 610 (1950); vgl. auch Ch. Venkateswarlu, A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao, diese Z. **133**, 251 (1951).

[3] J. Indian chem. Soc. **28**, 218 (1951). (Andhra University, Waltair, Indien.)

Ammoniumacetat-Lösung und 100 ml 1%iger siedender Camphersäure-Lösung versetzt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, filtriert man, wäscht mit 0,1%iger Camphersäure-Lösung, trocknet und verglüht zum Oxyd. Bei Gegenwart von Cerit-Erden wäscht man den Niederschlag nur kurz aus, löst dann in heißer Salpetersäure (1:4), neutralisiert die Lösung gegen Kongorot mit verdünnter Ammoniak-Lösung und fällt Thorium wie zuvor.

Die Analysenmethode wurde an Monazit erprobt (Phosphat wurde vorher entfernt) und gab gute Resultate (Fehler: 0,1%).

Um kleine Ammoniakmengen in Hydrazinlösungen bestimmen zu können, fällt E. F. Wiebke[1] das störende Hydrazin bis auf einen unschädlichen Rest als $CuSO_4 \cdot (N_2H_5)_2SO_4$ aus und destilliert dann NH_3 ab. — Da alkalische Lösungen von Hydrazin luftempfindlich sind, müssen sie unter Stickstoff eingewogen werden. Man bewirkt die Einwaage so, daß zum Schluß 0,25 g wasserfreies Hydrazin in 25-ml-Anteilen der Lösung vorliegt. Man löst in Wasser und der zur Neutralisation des Hydrazins gerade notwendigen Menge Schwefelsäure. Zu 25 ml der Lösung fügt man 1 ml konzentrierte Schwefelsäure, bringt ausgefallenes Hydrazinsulfat durch Erhitzen wieder in Lösung, versetzt mit 15 ml $CuSO_4$-Lösung (140 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 100 ml konz. Schwefelsäure im Liter) und zugleich mit 4 ml konz. Schwefelsäure, läßt 4 Std lang bei 5° C stehen, saugt kalt ab und wäscht mit 50 bis 75 ml 5%iger Schwefelsäure. Filtrat und Waschflüssigkeit verdünnt man auf 150 ml, mischt mit 60 ml 10 n Kalilauge und 20 ml Seignettesalzlösung (242 g Seignettesalz + 500 g KOH im Liter), destilliert und bestimmt Ammoniak wie üblich. Bei der Umsetzung mit der Tartratlösung verursachen Reste von Hydrazin die Bildung von Cu_2O. Bei der Blindbestimmung mit reinem Hydrazin(iumsulfat) dürfen höchstens 0,5 mg NH_3 gefunden werden. Wolfg. Dewald.

Die genaue Bestimmung von Stickoxyd NO und Stickstofftetroxyd N_2O_4 in ihren Mischungen führen G. C. Whitnack, Cl. J. Holford, E. St. Cl. Gantz und G. B. L. Smith[2] in Anlehnung an das von L. H. Milligan[3] zur Untersuchung gasförmiger Gemische von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickoxydul, Hydrazin usw. angewandte Verfahren durch. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das beim Verdampfen im sorgfältig gereinigten Stickstoffstrom entstehende Gasgemisch in 95%iger Schwefelsäure absorbiert wird, wobei Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure entstehen. Aus dem im Nitrometer bestimmten Gehalt an Gesamtstickstoff und dem durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelten Gehalt an Nitrosylschwefelsäure werden die zu bestimmenden Stoffe berechnet. Bezüglich der Apparatur und Einzelheiten der Durchführung sei auf die Originalarbeiten verwiesen. A. Eichler.

Nitrit. *Über die Zerstörung von Nitrit mit Harnstoff, Thioharnstoff und o-Toluylthioharnstoff* stellten F. Burriel-Martí und R. Suárez-Acosta[4] Versuche an, die ergaben, daß die schwefelhaltigen Stoffe rascher reagieren als der Harnstoff. Bezogen auf die NH_2-Gruppe reagiert die Toluylverbindung am raschesten. Da sie aber sehr schwer löslich ist, ist die Gesamtgeschwindigkeit viel kleiner als bei den beiden anderen Verbindungen. Von diesen ist also der Thioharnstoff dem Harnstoff überlegen. Die Reaktion entspricht der Gleichung: $CS(NH_2) + NO_2^- = SCN^-$

[1] Analytic. Chemistry **23**, 922 (1951) (U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 464 (1951). (U. S. Naval Ordnance Test Station, Inyokern, Calif.)

[3] J. Phys. Chemistry **28**, 544 (1924—1925).

[4] An. Soc. espaã. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 429 (1950).

$+2\,H_2O + N_2$. Kupfer- oder Silbersalze, welche SCN^- fällen, beschleunigen die Umsetzung. Mit steigender Acidität nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen zu. A. Kurtenacker.

Zwecks Bestimmung von Nitrit in Gegenwart von Hyponitrit zersetzen T. M. Oza, V. T. Oza und N. L. Dilpali[1] Hyponitrit durch Kochen des wäßrigen Lösungsgemisches. Die Verfasser verwenden bis etwa 0,14 g des Salzgemisches, das sie in 3 ml Wasser lösen und einige Minuten kochen. Sodann bestimmen sie Nitrit gasvolumetrisch nach der Thioharnstoff-Essigsäure-Methode oder maßanalytisch nach der Permanganatmethode. Die Ergebnisse sind recht befriedigend. Unterläßt man die Zerstörung des Hyponitrites, dann erhält man, falls Natriumhyponitrit vorliegt, Überwerte, die die Verfasser auf die Bildung einer geringen Menge Nitrit aus Hyponitrit zurückführen. Unzerstörtes Calciumhyponitrit verursacht dagegen keine Mehrwerte. R. Lang.

Über die mikromaßanalytische Nitratbestimmung auf Grund der Reaktion mit Eisen(II)-salz in saurer Lösung und Rücktitration des nicht verbrauchten zweiwertigen Eisens mit Dichromat berichtet W. Leithe[2] unter Zusammenfassung seiner bisherigen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet[3]. Das Verfahren eignet sich vorzüglich zur Bestimmung kleiner NO_3-Gehalte auch neben Nitrit, so daß es für Wasser- und Bodenanalysen brauchbar ist. Zur Nitratbestimmung in Wasser verfährt man wie folgt: 5 ml Wasser werden mit etwas Harnstoff und Schwefelsäure versetzt und 5 min zur Zerstörung des Nitrits stehen gelassen. Dann fügt man zu 5 ml 0,004 n $FeSO_4$-Lösung eine Messerspitze $NaHCO_3$, 1 g NaCl und kocht 3 min. Nach Zusatz von etwas Phosphat und Ferroinlösung titriert man mit 0,002 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zum Umschlag von rötlich auf bläulich. Genauigkeit $\pm$ 0,5 mg NO_3^-/1. Bei Mengen unter 3 mg/l ist ein colorimetrisches Verfahren der NO_3-Bestimmung vorzuziehen. Zur Nitratbestimmung in Böden extrahiert man 10 g Boden mit 50 ml 1%iger KCl-Lösung und verfährt weiter wie bei Wasser. Fehlergrenze 0,5 mg/100 g Boden. W. Geilmann.

Über die Anwendung von Monoäthanolamin zum Mikronachweis von Phosphor- und Arsensäure berichten J. P. Rjazanov und L. V. Čurmanteeva[4]. Monoäthanolamin bewirkt eine bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit der PO_4^{3-}- und AsO_4^{3-}-Reaktionen mit Molybdat infolge Steigerung des Molekulargewichtes der Komplexverbindungen. Die erhaltenen rhombischen Krystalle sind bei 90facher Vergrößerung gut sichtbar, nur für sehr verdünnte Lösungen ist eine 200fache Vergrößerung erforderlich. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 8 g Ammoniummolybdat im Gemisch mit 11,5 g Monoäthanolamin in 64 ml Wasser und gießt die Lösung in eine Salpetersäurelösung, bestehend aus 96 ml HNO_3 (D 1,2) und 24 ml Wasser. Die Reaktion mit PO_4^{3-}-Ionen erfolgt bei Raumtemperatur, die mit AsO_4^{3-}-Ionen bei schwacher Erwärmung. Die Erfassungsgrenzen der Reaktionen betragen 0,015 μg P_2O_5 und 0,0125 μg As_2O_5 bei den Grenzverdünnungen von 1:330000 bzw. 1:400000. A. Trofimow.

Wismut. *Für die elektrolytische Bestimmung von Wismut* aus salpetersaurer Lösung oxydiert G. Norwitz[5] die beim Lösen des Metalles in Salpetersäure ent-

[1] J. Indian chem. Soc. **28**, 15 (1951).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 265 (1951).

[3] W. Leithe, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta **33**, 48, 149, 310 (1947); Analytic. Chemistry **20**, 1082 (1948); vgl. diese Z. **129**, 288 (1949).

[4] Ž. anal. Chim. **6**, 49 (1950) [Russisch].

[5] Analytica Chimica Acta **5**, 195 (1951). (Labor. von G. Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa.)

standene salpetrige Säure durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd, da die salpetrige Säure durch Kochen allein nicht vollständig beseitigt wird. Außerdem empfiehlt der Verfasser, wie es J. A. Scherrer, R. K. Bell und W. D. Mogennan[1] für die elektrolytische Bestimmung von Kupfer vorgeschlagen haben, den Zusatz einer sehr geringen Menge Salzsäure. Bei Verwendung einer Spiralanode scheiden sich an dieser keine wägbaren Mengen Wismutoxyd ab, wenn die Anode auch manchmal etwas fleckig aussieht. Bei Gegenwart von Blei scheidet sich mit dem Bleiperoxyd an der Anode etwas Wismutoxyd ab. Kupfer, Antimon, Silber usw. beeinträchtigen die Wismutbestimmung.

Arbeitsvorschrift: 0,1—0,3 g metall. Wismut löst man unter Erwärmen in 15 ml 1:1 verdünnter Salpetersäure, gibt 15 ml Wasser zu und erhitzt 5 min zum Sieden. Nach Zufügen von 10 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd hält man 10 min im Sieden, verdünnt mit Wasser auf 190 ml und setzt 7 ml einer stark verdünnten Salzsäure (5 Tropfen konzentrierte Säure in 500 ml Wasser) zu. Man elektrolysiert unter Rühren 10 min mit 2 Amp./100 cm^2 Stromdichte und dann 50 min mit 1 Amp./100 cm^2 auf Platinnetzkathode mit Spiraldrahtanode. Nach Abspülen in Wasser und Alkohol Trocknen während 3 min bei 110° wird gewogen. A. Eichler.

Ein Verfahren zur potentiometrischen Titration von Wismut mit Chrom(II)-salzlösung beschreibt A. I. Busev[2]. Die Reduktion von Wismut(III)-salzen zu elementarem Wismut verläuft stöchiometrisch. Bei Salzsäurekonzentrationen von 0,6 bis 6 Mol/Liter tritt im Äquivalenzpunkt an einer Platinelektrode ein deutlicher Potentialsprung auf. Die Titration ist auch in Gegenwart von Blei- und Cadmiumsalzen (bis zur 10fachen Menge) ausführbar. Natriumsulfat, Ammoniumchlorid und kleine Mengen Acetat stören die Bestimmung nicht. Bei Anwesenheit von Nitrat, Pyrophosphat oder von größeren Mengen Acetat werden zu hohe Werte gefunden. Das Verfahren ermöglicht die Wismutbestimmung in Blei-Wismut-Mineralien und -Legierungen ohne vorherige Abtrennung des Bleis. Beleganalysen weisen maximale Fehler von $\pm$ 0,8% der vorhandenen Wismutmenge auf.

Ausführung: Eine an Salzsäure 0,6—6fach normale Lösung von Wismut(III)-chlorid oder -sulfat wird durch 20 min langes Durchleiten eines kräftigen Kohlendioxydstromes von gelöstem Sauerstoff befreit und dann mit Chrom(II)-chloridlösung titriert, wobei man eine Platin-Indicatorelektrode und eine Kalomel-Bezugselektrode verwendet. Das Mischen der Flüssigkeit geschieht durch den Kohlendioxydstrom. Man kann den Sauerstoff auch rascher durch Zugabe einiger Tropfen (0,2—0,4 ml) Chrom(II)-chloridlösung entfernen, ausgeschiedenes Wismut durch wenig 0,1 n Kaliumbromatlösung wieder auflösen, dann tropfenweise Chrom(II)-chloridlösung bis zum ersten Potentialsprung (Reduktion des Bromatüberschusses) zugeben und hierauf sofort mit der Titration des Wismuts beginnen. Nitrathaltige Lösungen, z. B. nach Aufschluß von Wismutlegierungen mit Salpetersäure, sind vor der Titration mehrmals mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen. Die Indicatorelektrode muß öfters durch 1—2 min langes Eintauchen in konz. Salpetersäure gereinigt werden. Um die Konzentration einer Wismutsalzlösung an freier Salzsäure zu bestimmen, fällt man aus nicht zu konzentrierter Lösung in der Wärme mit einer gemessenen Menge verdünnter Phosphorsäure von bekannter Konzentration das Wismut als Phosphat aus und titriert die Acidität des Filtrats mit Natronlauge und Methylorange. Die Chrom(II)-chlorid-Maßlösung kann durch Reduktion einer sauren Kaliumdichromatlösung mit amalgamiertem Zink hergestellt werden. Sie ist unter Kohlendioxyd aufbewahrt (Vorratsflasche und Bürette mit einem Kippapparat dauernd verbunden) mehrere Wochen titer-

[1] J. Research Natl. Bur. Standards **22**, 697 (1939).

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 178 (1951) [Russisch].

beständig. Zur Titerstellung kann entweder Kaliumdichromat oder Wismutoxyd als Urtitersubstanz Verwendung finden. Eine Einwaage von 0,12—0,15 g Kaliumdichromat wird in 50 ml Normal-Schwefelsäure gelöst. Nach Durchleiten von Kohlensäure setzt man etwa 1 g Mohrsches Salz zu und titriert unter weiterem Einleiten von Kohlendioxyd potentiometrisch das entstandene Eisen(III) mit der Chrom(II)-Lösung. Ein als Urtitersubstanz geeignetes Wismutoxyd wurde durch Erhitzen von basischem Wismutnitrat auf 400—600° C erhalten. Man löst eine Einwaage von 0,12—0,15 g in 5 ml konzentrierter Salzsäure, verdünnt auf etwa 25 ml und titriert wie bei einer Analyse. W. Antoni.

Vanadin. *Die spektrophotometrische Bestimmung von Vanadin* gründet A. Gottlieb[1] auf das in alkalischer Lösung rechts liegende Gleichgewicht $V^{IV} + Fe^{III} \rightleftharpoons V^{V} + Fe^{II}$. Fe^{II} wird koordinativ an o-Phenanthrolin gebunden und die Extinktion des Komplexes bestimmt. Sie ist ein Maß für das umgesetzte V^{IV}. Zur Bestimmung dampft man die Vanadatprobe 3mal mit konzentrierter Salzsäure bis fast zur Trockene ein, um V^{V} vollständig zu V^{IV} zu reduzieren. Dann fügt man 1 ml 10 n Schwefelsäure, ferner überschüssige wäßrige o-Phenanthrolinlösung und Eisen(III)-chloridlösung zu, macht auf einmal schwach ammoniakalisch und nach erfolgter koordinativer Bindung von Fe^{II} wieder schwefelsauer, fügt ein wenig Phosphorsäure zu und mißt die Extinktion der Lösung. Der Verfasser verwendet zu dieser Messung das lichtelektrische Universalcolorimeter Modell III nach B. Lange unter Benutzung des Lichtfilters Blau BG 5. Messungen im Bereich von 0,1—2 μg V je Milliliter zeigen, daß das Lambert-Beersche Gesetz angenähert erfüllt wird. Die Eisenmenge soll das 200fache der Vanadinmenge nicht übersteigen. Mangan bis zum 100fachen des Vanadins stört nicht, wenn man nach dem Ammoniakzusatz je 50 ml Lösung mit 5 ml 1%iger Kaliumjodidlösung versetzt und nach Ansäuern die durch Mn(III) ausgeschiedene geringe Menge Jod mit 1—2 Tropfen 0,1 n Thiosulfatlösung entfernt. Störungen durch Molybdän (Ausfallen von Molybdänsäure) beseitigt man durch Zusatz von Oxalsäure. Das Verhältnis Mo : V soll jedoch den Betrag 100 nicht übersteigen. Chrom darf nur bis zum 10fachen der Vanadinmenge anwesend sein, da es andernfalls die Extinktion zu stark erniedrigt.

Vanadiumbestimmungen in *Schlacken, Ölruß, Flugstaub, Quarz* usw. erweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Die Materialien wurden in üblicher Art aufgeschlossen, die wäßrige Lösung des Aufschlusses wurde mit H_2O_2 oxydiert, nach Wegkochen des Überschusses mit Permanganat bis zur Rotfärbung versetzt, dann mit Salzsäure eingedampft und wie angegeben weiterbehandelt. R. Lang.

Vierwertiges und fünfwertiges Vanadin nebeneinander bestimmen A. Morette und G. Gaudefroy[2], indem sie beide Wertigkeitsstufen aus schwefelsaurer Lösung mittels Natriumhydrocarbonats in Gegenwart von Aceton quantitativ niederschlagen, den Niederschlag unter Schutz gegen Luft in verdünnter Schwefelsäure lösen und sodann fünfwertiges Vanadin und nach Reoxydation Gesamtvanadin ferrometrisch ermitteln. Aus der Differenz beider Titrationen ist vierwertiges Vanadin zu berechnen. Das Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Wertigkeitsstufen erfährt durch die Operationen keine Veränderung.

Die Verfasser verfahren wie folgt: In einer Zentrifugierröhre versetzt man das Lösungsgemisch von V^{IV} und V^{V}, das insgesamt etwa 0,02 g Vanadin enthält, mit festem Natriumhydrocarbonat in geringem Überschuß und fügt alsbald soviel Aceton zu, daß dessen Konzentration 80 Vol% beträgt. Man rührt durch, wobei

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 370 (1951).

[2] Bull. Soc. chim. France **1951**, 73.

man darauf achtet, daß keine Niederschlagsteilchen an den Seitenwänden oberhalb des Flüssigkeitsspiegels hängen bleiben. Hierauf zentrifugiert man 1 min, ersetzt die überstehende Flüssigkeit durch 80%iges Aceton, mischt wieder, zentrifugiert usw. und wiederholt einige Male diesen Waschprozeß. Nach der letzten Waschung bedeckt man den Niederschlag mit einer dünnen Schicht von Natriumhydrocarbonat und fügt allmählich 9 n Schwefelsäure zu. Dann überspült man in einen 150-ml-ERLENMEYER-Kolben, verdünnt auf eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 3 n, fügt 5 ml sirupöse Phosphorsäure und 2 Tropfen einer 0,5%igen Lösung von Barium-Diphenylaminsulfonat zu und titriert mit 0,02 n $FeSO_4$-Lösung V^V. Anschließend kocht man, um das Aceton zu verdampfen, fügt 0,5—1 g Kaliumpersulfat zu und kocht zwecks Zerstörung des Persulfatüberschusses während weiterer 45 min. Nach Abkühlung und neuerlichem Zusatz des Indicators titriert man mit 0,02 n $FeSO_4$-Lösung Gesamtvanadin. Genauigkeit etwa 0,5% für jede Oxydationsstufe.

Anmerkung des Referenten: Die Isolierung beider Oxydationsstufen durch Fällung usw. dürfte in den meisten praktischen Fällen überflüssig sein. Denn bei Abwesenheit von störenden Stoffen kann das Titrationsverfahren unmittelbar auf die vorhandene Lösung angewendet werden und bei Anwesenheit solcher Stoffe, wie Mangan(II), Chrom(III) oder Cer(III), führt die vorgeschlagene Isolierung nicht zum Ziele. In letzterem Fall aber kann V^{IV} unmittelbar manganometrisch und V^V unmittelbar ferrometrisch bestimmt werden. R. LANG.

Für die quantitative Bestimmung von Vanadin benutzen S. I. GUSEV, R. G. BEJLES und E. V. SOKOLOVA[1] Diantipyrylphenylmethan, das in saurer Lösung mit Vanadin(V) eine wenig lösliche Verbindung von der Zusammensetzung:

$$[(C_{11}H_{11}ON_2)_2CHC_6H_5]_2H_4V_6O_{17}$$

gibt. Man versetzt 10 ml Ammoniumvanadatlösung mit 30 ml 1%iger alkoholischer Reagenslösung und 1 ml 1,0 n Salpetersäure. Der sich sofort bildende gelbe Niederschlag wird nach 1 Std filtriert, 4mal mit wenig HNO_3 enthaltendem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und als V_2O_5 gewogen. Die Bestimmung kann auch durch Auswägen der bei 100—105° getrockneten Komplexverbindung erfolgen. Beide Methoden geben gut übereinstimmende und genaue Resultate, auch bei Gegenwart von NaCl, Na_2SO_4 und $NaNO_3$. Es besteht auch die Möglichkeit, Vanadin volumetrisch zu ermitteln. Der bei der Fällung erhaltene Niederschlag wird in diesem Fall in 0,1 n NaOH-Lösung gelöst und der Alkaliüberschuß mit 0,1 n Salzsäure (Indicator Phenolphthalein) zurücktitriert. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,005092 g Vanadin. Zur Bestimmung von Vanadin in *Ferrovanadin* löst man 0,4 g Ferrovanadin in 20 ml HNO_3 (1 : 1), fällt Eisen mit 10%iger Natronlauge, filtriert die Lösung in einen 200 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. Je nach dem Vanadingehalt werden 10, 20 oder 30 ml Lösung mit Wasser bis 100 ml verdünnt, danach mit 25 ml 96%igem Alkohol versetzt, mit 14—15 Tropfen n Salpetersäure angesäuert und Vanadin mit 2%iger Reagenslösung gefällt. Weiter verfährt man nach einer der angegebenen Methoden. Die Darstellung von Diantipyrylphenylmethan erfolgt aus Antipyrin und Benzaldehyd mit fast quantitativer Ausbeute. A. TROFIMOW.

Zwecks Bestimmung von Sulfat in Gegenwart von (viel) Eisen schlägt N. GANDOLFO[2] die Abscheidung des Eisens als Fe(II)-Ferrit durch NaOH nach vorheriger partieller Reduktion des Eisens zur zweiwertigen Stufe vor. (Vgl. hierzu die Mitteilung von N. GANDOLFO[3].) Hierdurch wird das sonst störende Mitreißen

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 43 (1950) [Russisch].

[2] Rc. Ist. Super. Sanità **14**, 654 (1951).

[3] Rc. Ist. Super. Sanità **14**, 57 (1951); vgl. diese Z. **135**, 443 (1952).

von $Fe_2(SO_4)_3$ vermieden, welches zu zu geringen Sulfatwerten führt. — Die zu untersuchende Lösung wird mit 2—3 ml einer 10%igen KJ-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt, bis sich die ersten violetten Dämpfe zeigen. Danach wird die Lösung mit frischer 10%iger Natronlauge bis zur leichten Trübung versetzt und weitere 10 ml Lauge werden im Überschuß hinzugefügt. Man erhält die Lösung 2—3 min im Sieden, läßt absitzen, filtriert noch heiß durch ein quant. Filter und wäscht gründlich mit kochendem, etwas NaOH enthaltendem Wasser nach. Im Filtrat wird das Sulfat wie üblich durch Fällung mit $BaCl_2$ bestimmt.

P. Schmidt.

In Gemischen von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat bestimmt A. D. Miller[1] alle drei Komponenten nacheinander durch potentiometrische Titration. Zuerst wird das Sulfid mit Silbernitrat titriert. Nach Abfiltrieren des Niederschlages macht man Sulfit durch Zugabe von Benzaldehyd gegen Jod unwirksam und titriert Thiosulfat in schwach essigsaurer Lösung jodometrisch. Hierauf wird mit Natriumhydrogencarbonat das Sulfit wieder freigesetzt und mit der gleichen Jodlösung weiter titriert.

Als Indicatorelektroden dienen bei der Sulfidtitration ein elektrolytisch mit Silbersulfid überzogenes Silberblech, bei den jodometrischen Titrationen eine Platinelektrode. Als Bezugselektrode ist ein ausgeglühter Graphitstift in allen Fällen geeignet, eine Wolframelektrode nur bei der Titration von Thiosulfat und Sulfit in Abwesenheit von Sulfid. Die Elektroden werden durch Anlegen einer Spannung von 2 Volt polarisiert. Man mißt mit einem Millivoltmeter ohne Kompensationsschaltung. Hinreichende Ausschläge erhält man, wenn man in den Stromkreis des Meßgeräts einen passend gewählten Widerstand (23000 Ohm) bringt. Der Silbersulfidniederschlag soll rasch über ein Glasfilter abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Benzaldehyd wird als alkoholische Lösung in 6—8fachem Überschuß gegenüber der vorhandenen Sulfitmenge zugesetzt. Nach Zugabe von 2—3 ml 2 n Essigsäure soll man vor Beginn der Titration des Thiosulfats mit 0,1 n Jodlösung bei eingetauchten Elektroden 7 min warten. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, setzt man festes Hydrogencarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion der Lösung zu und titriert sofort weiter. Die Ergebnisse der Beleganalysen sind zufriedenstellend. Die gefundenen Werte liegen durchweg etwas tiefer als die Sollwerte, und zwar bei Sulfid um 0,4—0,8%, bei Thiosulfat um 0—0,8%, bei Sulfat um 0,5—1,5%. W. Antoni.

Über Farbreaktionen auf Sulfate, Selenate, Phosphate, Wolframate berichtet V. I. Kuznecov[2]. Verbindungen mit den atomaren Gruppierungen im Molekül:

geben mit Barium oder Thorium lösliche gefärbte Komplexverbindungen, welche durch Sulfate, Selenate, Phosphate und Wolframate unter Farbveränderung zerstört werden. Die Empfindlichkeit der Reaktionen kann wesentlich erhöht werden beim Arbeiten mit Alkohol oder Aceton. Als Reagenzien dienen die Verbindung aus diazotierter Anthranilsäure mit Chromotropsäure (Reagens A) und die Verbindung aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfosäure mit 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (Reagens B). Die Fähigkeit von Thorium, Sulfate komplex zu binden, ist sehr ab-

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 71 (1951) [Russisch].

[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (Ber. Akad. Wissensch. UdSSR.), N. S. **77**, 61 (1951) [Russisch].

hängig vom p_H-Wert. Die Reaktion auf Sulfat ist am empfindlichsten bei einer Acidität, bei welcher der gefärbte Thoriumkomplex eine beginnende Zersetzung zeigt. Bei Reagens A wird bei Erhöhung des p_H-Wertes um nur eine Einheit die Empfindlichkeit der Reaktion auf Sulfat 100mal verringert.

Farbreaktion auf Sulfate. Man versetzt 1 ml 0,2 n wäßrige Reagenslösung A mit 1 ml Pufferlösung und gibt tropfenweise Thoriumnitratlösung (0,5 mg Th/ml) zu bis zum Übergang der Rosafärbung ins Violette. Die Pufferlösung von p_H 3,0 wird durch Lösen von 1,00 g Sulfanilsäure und 0,40 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ in 50 ml Wasser hergestellt. 1—3 ml der neutralen oder schwachsauren Analysenlösung werden mit 1 ml Pufferlösung und einigen Tropfen Reagenslösung versetzt. In Gegenwart von Sulfaten entsteht eine Rosafärbung, in Abwesenheit eine violette Färbung. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch Zugabe von 2—3 Tropfen 0,1 n Ammoniumchloridlösung erhöht. — Die Grenzverdünnung beträgt $1 : 10^7$, die Erfassungsgrenze 0,2 μg S.

Volumetrische Bestimmung von Sulfaten. Durch Titration mit Bariumchloridlösung (1 mg/ml) ist es möglich, in der zu untersuchenden Lösung 0,02—1 mg SO_4^{2-} zu bestimmen. Die Analysenlösung kann in bezug auf Essigsäure bis zu 10—15%ig oder in bezug auf Salzsäure bis 0,02 normal sein. Der Indicator besteht aus 0,40 g Reagens B und 0,08 g Methylenblau in 100 ml Wasser. Das Methylenblau dient zur Verstärkung des Farbumschlages. Man verdünnt 1—2 ml Analysenlösung mit der 3fachen Menge Alkohol oder Aceton, fügt 1—3 Tropfen Indicatorlösung und 1 Tropfen Essigsäure zu und titriert mit 0,005—0,01 m Bariumchloridlösung bis zum Farbumschlag von Grün nach Violett-Grau. Zum Nachweis von Wolframaten, Selenaten und Phosphaten dient ebenso wie zum Sulfatnachweis als Reagens die Komplexverbindung aus Reagens A mit Thorium. Man arbeitet bei p_H 3,0—4,2 und erhält einen Farbumschlag von Blauviolett nach Rosa. Die Empfindlichkeit beträgt 0,5 μg WO_4, 4 μg H_2SeO_4 und 0,2 μg P je Milliliter.

A. Trofimow.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Tellur, beruhend auf der Messung der Lichtabsorption des Jodotellur(IV)-Komplexes, führen R. A. Johnson und F. P. Kwan[1] durch. Der rötlich-gelbe Komplex TeJ_6^{2-} hat Maxima der Absorption bei 335 und 285 mμ und ist bei Salzsäurekonzentrationen über 0,15 n und Jodidkonzentrationen über 0,25 m stabil. Das Beersche Gesetz gilt im Konzentrationsbereich von 0,2—2 Teilen Te je Million.

Die gelöste Probe, enthaltend 0,025—0,1 mg Te(IV), verdünnt man in einem 50 ml-Meßkolben auf 30 ml, fügt 5 ml 2 n Salzsäure zu, mischt, versetzt unter Rühren mit 10 ml frisch bereiteter 2 m KJ-Lösung und füllt zur Marke auf. Innerhalb von 20 min mißt man die Lichtdurchlässigkeit bei 335 mμ gegen eine Blindprobe mit den gleichen Reagenzien. Zum Eichen benutzt man eine Standardlösung von 0,3357 g krystallisiertem K_2TeBr_6 in 250 ml 0,2 n Salzsäure.

Stoffe, die Jodid oxydieren, wie Luftsauerstoff, Fe(III), Cu(II) oder Se(IV), dann solche, die selbst gefärbte Komplexe mit Jodid bilden, wie Bi(III), und solche, die von Jodid gefällt werden, wie Ag(I), Hg(I) und Pb(II), stören. Luftsauerstoff ist bei der gewählten niedrigen H^+- und J^--Ionenkonzentration sowie bei Ausschaltung von direktem Sonnenlicht unschädlich. Fe(III) und Cu(II) schaltet man aus, indem man Tellur durch Reduktion mit $SnCl_2$-Lösung und Filtration isoliert und dann die mit Salpetersäure zu telluriger Säure regenerierte Lösung der absorptiometrischen Bestimmung unterwirft. In Gegenwart von Wismut und Selen hält man die Säurenormalität zunächst auf höchstens 0,06 n und die J^--Konzentration nicht über 0,1 m und schüttelt mit einem Amylalkohol-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 651 (1951) (University of Illinois, Urbana, Ill.).

Äthylacetat-Gemisch (3 : 1) aus. In der wäßrigen Lösung verbleibt Te(IV), das nun absorptiometrisch zu bestimmen ist. Selen allein schüttelt man am besten nach gleicher Vorbehandlung mit Chloroform aus. R. Lang.

Molybdän. *Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdat* mit Brenzcatechin geben S. Seifter und B. Novic[1] an. Bei Zusatz von Natriumbisulfit und bei passender Laugenkonzentration bildet sich ein genügend stabiler Farbkomplex, der, im Photometer gemessen, noch die genaue Bestimmung von 50 μg Mo ermöglicht.

2 ml der zu prüfenden Lösung, die zwischen 0,55 und 7 μ Mol Molybdat enthalten soll, versetzt man in einer Photometerröhre mit 10 ml Brenzcatechinreagens (500 ml 0,4%ige Natronlauge vermischt man in strenger Reihenfolge mit 15 g Natriumpyrosulfit, fügt zur klaren Lösung 10 g Brenzcatechin und füllt mit Wasser auf 1000 ml auf). Nach gutem Durchmischen photometriert man bei der Wellenlänge 515 oder 490 mμ gegen ein Blindmuster, das aus 2 ml destilliertem Wasser und 10 ml Brenzcatechin besteht, und entnimmt den Molybdängehalt einer Eichkurve. H. Zellner.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Molybdän mit Phenylhydrazinhydrochlorid empfehlen G. H. Ayres und B. L. Tuffly[2]. Beim Erhitzen von Molybdän(VI) mit einem Überschuß von Phenylhydrazinhydrochlorid in 50%iger Essigsäure entwickelt sich schnell eine blutrote Farbe, deren Extinktionsmaximum bei 505 mμ liegt. Die Farbe ist 2—3 Wochen beständig. Die für die Bestimmung optimale Molybdänkonzentration liegt zwischen 2 und 10 Teilen Mo je Million. Von Begleitmetallen stören Eisen(II), Mangan(II), Nickel, Kobalt, Chrom(III) in den Mengen, wie sie im Stahl vorkommen, nicht. Vanadin stört, wenn es in größerer Menge vorhanden ist als Molybdän, Wolfram stört, wenn seine Menge mehr als 4mal so groß ist als die des Molybdäns. Eisen(III) hat bis zu einem Verhältnis 20 : 1 gegenüber dem Molybdän keinen Einfluß auf die Bestimmung, größere Eisenmengen müssen vor der Mo-Bestimmung zu Eisen(II) reduziert werden, ohne daß Mo(VI) mitreduziert wird. Man behandelt dazu mit Schwefeldioxyd in saurer Lösung und kocht den SO_2-Überschuß weg oder man läßt die Mo(VI)-Fe(III)-Lösung mit einer Geschwindigkeit von mindestens 0,5 ml je Sekunde durch einen Jones-Reduktor mit amalgamiertem Zink fließen.

Ausführung: Man fügt die zu untersuchende Lösung (mit 2—10 Teilen Mo je Million) zu 50 ml 50%iger Essigsäure. Nach Zugabe von 1,5 g Reagens kocht man 5 min, kühlt, versetzt mit 25 ml Eisessig, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit im Spektrophotometer bei 505 mμ und etwa 25° C gegen Blindlösung. Der Molybdängehalt wird der nicht ganz gradlinigen Eichkurve entnommen. Der relative Analysenfehler beträgt etwa 0,6%, er kann durch Anwendung der früher beschriebenen Methoden weiter verkleinert werden[3]. — *Zur Mo-Bestimmung im Stahl* löst man die Probe in Königswasser und dampft wiederholt mit Salzsäure ein. Die Lösung kann sofort wie angegeben weiterbehandelt werden, wenn der Stahl mehr als 5% Mo enthält. Ist dies nicht der Fall, so reduziert man zunächst das Eisen wie beschrieben und bestimmt erst dann das Molybdän. H. Schmidt.

Uran. *Für die colorimetrische Uranbestimmung* empfehlen M. Gerhold und F. Hecht[4] die Gelbfärbung mit Rhodanid, die dem Beerschen Gesetz folgt und

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 188 (1951) (Staatliche Universität New York).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 304 (1951) (Univ. of Texas, Austin, Tex.).

[3] G. H. Ayres, Analytic. Chemistry **21**, 652 (1949. — C. F. Hiskey, Analytic. Chemistry **21**, 1440 (1949); vgl. diese Z. **131**, 358 (1950).

[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 1100 (1951) (Technische Hochschule Graz).

durch Säurezusätze kaum beeinflußt wird. Eine Verschärfung der Probe ist durch die Möglichkeit des Ausschüttelns der Färbung durch Amylalkohol bzw. Äther und Messung der Farbintensität dieser Lösungen möglich. Die Uranlösung wird mit 30 ml 3 n KSCN-Lösung und 15 ml konzentrierter Salzsäure (D. 1, 124) versetzt, auf 100 ml mit H_2O aufgefüllt und nach 3 min unter Verwendung eines Blaufilters photometriert.

Soll bei Anwesenheit störender Ionen oder bei sehr schwach gefärbten Lösungen eine Extraktion des Uranylrhodanids erfolgen, so wird nach 5 min langem Stehen mit jeweils 15 ml Lösungsmittel ausgeschüttelt. Die vereinigten, auf 25 ml aufgefüllten Extrakte werden dann colorimetriert. Störend wirken alle gefärbten Ionen, wie Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} u. a. sowie Mo, Th, W, V, Ti. Durch Extraktion ist die durch die zuerst genannten Elemente bedingte Störung auszuschließen (Fe^{3+} wird zunächst mit $SnCl_2$ zu Fe^{2+} reduziert), während Mo, W und Ti gelb gefärbte Extrakte mit Amylalkohol liefern. Verwendet man Äther als Extraktionsmittel, so läßt sich die Bestimmung auch in Gegenwart größerer Mo- und W-Mengen ausführen. Die beste Abtrennungsmethode von allen störenden Bestandteilen ist die Extraktion des Uranylnitrates mit Äther aus dem Nitratgemisch, das in Ammoniumnitratlösung und konz. HNO_3 gelöst wurde. Im Äther findet sich nur Uranylnitrat[1], während alle Fremdsalze ungelöst bleiben. Nach dem Verdampfen des Äthers kann der Uranylnitratrückstand ohne Störung wie beschrieben bestimmt werden. W. Geilmann.

Die Analyse von Uran-Lösungen mit Röntgenstrahlen-Fluorescenz behandeln L. S. Birks und E. J. Brooks[2]. Die charakteristische Fluorescenzstrahlung einer von Röntgenstrahlen getroffenen Substanz läßt sich mit dem Einkrystall-Geigerzähler-Spektrometer nach dem Braggschen Gesetz zerlegen, so daß die für die Substanz charakteristische Röntgenlinie unter einem bestimmten Winkel abgelenkt wird. Es lassen sich so flüssige wie feste Substanzen analysieren, wobei die meisten Verunreinigungen ohne Wirkung bleiben. Bei der Untersuchung wäßriger Lösungen von Uransalzen erwies sich jedoch der durch den Wasserstoff des Wassers hervorgerufene Untergrund als sehr störend. Bei einer Urannitratlösung von 1 g pro Liter ergab sich ein Zählerwert von 35 pro Sekunde, während der für die U-Lα-Linie nur 15/sec höher lag. Es wurde daher ein einfaches Verfahren zur Verdampfung der Lösung entwickelt und mit dem trockenen Salz gearbeitet. Eine Eichkurve für die wäßrige Lösung ist wiedergegeben. Bei Untersuchung des Salzes ergab sich ein Zählerwert für die U-Lα-Linie von 250/sec und für den Untergrund von 30/sec. Bei einer Konzentration von 1 g/L betrug die Genauigkeit rund 5% des anwesenden Urans; die Nachweisgrenze lag bei 0,05 g/L. Zur Bestimmung von Verunreinigungen werden diese in 3 Gruppen eingeteilt: 1. die Elemente von Proaktinium bis W; 2. diejenigen von Sr bis As; 3. die von Ba bis Ag.

In der ersten Gruppe liegen die charakteristischen Linien der L-Serie nahe bei jenen von Uran und die Absorptionskoeffizienten der Elemente für die Uranstrahlung sind hoch. Die Prüfung mit Blei als Beispiel zeigte, daß Korrekturen am Uranwert nicht notwendig sind, wenn weniger als 10% Pb gegenüber dem Uran vorhanden sind. Darüber hinaus wird ein Korrekturverfahren angegeben. — In der zweiten Gruppe liegen die Linien der K-Serie nahe bei der Uran-Lα-Linie. Störungen treten, wie am Beispiel des Rubidiums gezeigt wird, wenig auf, weil die α- und β-Linien in der K-Serie andere Unterschiede aufweisen als die α- und β-Linien der L-Serie des Urans. Wird also *eine* L-Linie des Urans überdeckt, so

[1] F. Hecht u. A. Grünwald, Mikrochem. **30**, 279 (1942).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 707 (1951) (U.S. Naval Research Labor., Washington, D. C.).

nimmt man die andere zur Bestimmung des Urans. In der dritten Gruppe — Silber als Beispiel — liegen die Reflexionen 2. Ordnung der K-Serie nahe bei der Uran-Lα-Linie. Die Linien der Metalle sind aber so schwach, daß sie überhaupt nicht stören. Im ganzen sind alle Störungen viel kleiner als bei der Absorptionsmethode.
R. Poetzelberger.

Mangan. *Die Farbreaktion (Blaufärbung) oxydierter Mangansalzlösungen mit p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Arnolds-Reagens)* wird von W. Prodinger[1] auf ihre Empfindlichkeit überprüft und gezeigt, daß die Reaktion nur bei p_H 3—4 stattfindet (Essigsäurelösung). Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,001 μg, die Grenzkonzentration bei 1 μg Mn/ml. Eisen stört und muß durch Ausäthern entfernt werden, denn eine Maskierung durch H_3PO_4 bzw. Na_2HPO_4 führt infolge der p_H-Verschiebung nicht zum Ziel. Als Oxydationsmittel wird Kaliumperjodat verwandt, eine Pufferung durch Zusatz von Natriumacetat ist erforderlich, wenn mineralsaure Lösungen vorliegen. Obgleich die auftretende Färbung dem Beerschen Gesetz nicht streng folgt, ist eine quantitative Bestimmung durch Ermittlung einer Eichkurve möglich. Anwendungsbereich 5—30 μg Mn/100 ml.

Nachweis: Man vermischt 1 ml neutraler Mangansalzlösung mit 4 Mikrotropfen gesättigter wäßriger Kaliumperjodatlösung, säuert mit 2 Tropfen 2 n Essigsäure an und versetzt schließlich mit 2 Tropfen Reagenslösung; letztere ist eine 2%ige Lösung der Base in 2 n Essigsäure. — Für die *colorimetrische Bestimmung* verwendet man 0,4 ml Perjodatlösung, 0,5 ml 2 n Essigsäure und 0,7 ml Reagenslösung und mißt im Langeschen Colorimeter mit Gelbfilter GG 11.
W. Geilmann.

Als Oxydationsmittel für die Bestimmung von Mangan und Cer empfehlen K. Kimura und Y. Murakami[2] Silberperoxyd, das durch Eingießen einer Ammoniumpersulfatlösung in 10%ige $AgNO_3$-Lösung erhalten wird. Der graue Niederschlag wird abfiltriert, säurefrei gewaschen und in brauner Flasche, mit etwas H_2O aufgeschlämmt, im Dunkeln aufbewahrt. Das Peroxyd ist recht beständig. Die Oxydation des Mn^{2+} zu MnO_4^- erfolgt am besten in H_2SO_4-Lösung mit 8—12% freier H_2SO_4 durch Eintragen des feuchten Oxydationsmittels in die kalte Lösung, die anschließend schwach erwärmt wird. Für 0,1 mg Mn sind 0,1—0,15 g Reagens erforderlich. Die Bestimmung erfolgt photometrisch mit Pulfrich-Photometer Filter S 53. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die gefundenen Werte sind recht gut und durch andere, nicht selbst gefärbte Ionen praktisch unbeeinflußt.

Die Oxydation von Cer kann in etwa 3 n H_2SO_4-Lösung durch Eintragen des Reagenses in die kalte Lösung und anschließendes 10—20 min langes Erhitzen auf dem Wasserbad erfolgen. Die eigentliche Bestimmung erfolgt durch Zusatz von 0,01 n $FeSO_4$-Lösung und Rücktitration mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung. Die mit Mengen von 1—4 mg Ce durchgeführten Bestimmungen zeigen vorzügliche Übereinstimmung.

Störend wirken andere oxydable Stoffe wie Cr, Mn und andere, die aber leicht von Ce zu trennen sind, während die dem Ce benachbarten Erden nicht stören.

Die Oxydation mit „Silberpersulfat" soll der durch andere Oxydationsmittel wie Wismutat oder Persulfat überlegen sein. W. Geilmann.

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 580 (1951) (Technische Hochschule Graz).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 727 (1951) (Chemical Institute, Faculty of Science, Tokyo University).

Eine Halb-Mikromethode zum Nachweis von Mangan als Permanganat unter Verwendung von Blei- oder Wismutperjodat als Oxydationsmittel wird von A. A. Bombelli[1] angegeben. Die Perjodate der Formel JO_5HPb bzw. $(JO_6)_3Bi_5$, $4\,H_2O$ sind sowohl in kaltem wie in heißem Wasser praktisch unlöslich; in salpetersaurem oder schwefelsaurem Medium lösen sie sich aber ohne Jodausscheidung auf und können so zur Überführung des Mangans in Permanganat benutzt werden. Reagenzien: JO_5HPb wird nach der Vorschrift von F. Giolotti[2] aus Kaliumperjodat und Bleiacetat hergestellt, jedoch unter Verwendung von JO_4K statt JO_5HK_2, wie dort angegeben. Die Vorschrift zur Herstellung des $(JO_6)_3Bi_5$, $4\,H_2O$ stammt von A. A. Bombelli[3].

Arbeitsvorschrift: a) Oxydation in schwefelsaurem Medium. Zu 50 ml der Probelösung werden 5 ml konz. H_2SO_4 und etwa 0,1 g des Wismut- bzw. Bleiperjodates zugesetzt und die Lösung über freier Flamme bis eben zum Sieden erhitzt, danach nicht länger als 10 min auf dem Wasserbade. Auftreten einer Violett- oder Rosafärbung sowie gelegentlich Ausfällung von Mangandioxyhydrat. b) In salpetersaurem Medium geht man von 35 ml Probelösung aus und setzt 15 ml HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1,4 zu. Arbeitsweise sonst unverändert. Schwermetall-Ionen wie Co, Cu, Pt, Mo oder W zeigten in keinem Falle eine katalytische Beeinflussung der Reaktion. Optimale Mangankonzentrationen sind bei Verwendung von Wismutperjodat 10—20 μg/ml im salpetersauren, 18 μg/ml im schwefelsauren Medium, bei Verwendung von Bleiperjodat 60—80 μg/ml im salpetersauren und 36—54 μg/ml im schwefelsauren Medium. Grenze der Nachweisbarkeit: 1 : 250000—1 : 555000, je nach Reagens und Medium. P. Schmidt.

An Hand der potentiometrischen Titration von Mangan(II)-Salz mit Permanganat[4] bei konstantem Polarisationsstrom zeigt G. Duyckaerts[5], daß durch positive oder negative Polarisation der Potentialsprung am Titrationsende vergrößert wird, daß es aber auch zu einer Verschiebung des Endpunktes kommt. Die angewandten Polarisationsströme betrugen 1,55, 5,9 und 15 μA. Der Potentialsprung liegt vor dem Äquivalenzpunkt bei positiver und nach dem Äquivalenzpunkt bei negativer Polarisation. Die Verschiebung wächst mit der Intensität des Polarisationsstromes und ist bei positiver Polarisation größer als bei negativer. Im letzteren Fall wird der Fehler fast ganz beseitigt, wenn man nicht den Wendepunkt der Potentialkurve als Endpunkt nimmt, sondern den extrapolierten Schnittpunkt des waagerechten und des ansteigenden Kurvenastes. R. Lang.

Zur genauen colorimetrischen Bestimmung von Mangan verwenden I. G. Young und C. F. Hiskey[6] das schon wiederholt erläuterte und für verschiedene Bestimmungen benutzte Verfahren der Differential-Spektrophotometrie[7]. Untersucht

[1] An. Asoc. Quim. Argent. **38**, 177 (1950).

[2] Gazetta Chim. Ital. **32** (2), 344 (1902).

[3] An. Asoc. Quim. Argent. **37**, 279 (1949).

[4] Versuchsbedingungen nach G. Goffart, G. Michel und Th. Pitance, Anal. Chim. Acta **1**, 393 (1947).

[5] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 233 (1951).

[6] Analytic. Chemistry **23**, 506 (1951) (Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.).

[7] C. F. Hiskey, Analytic. Chemistry **21**, 1440 (1949). — C. F. Hiskey, J. Rabinowitz und I. G. Young, Analytic. Chemistry **22**, 1464 (1950); vgl. diese Z. **135**, 355 (1952). — C. F. Hiskey und I. G. Young, Analytic. Chemistry **23**, 1196 (1951). — R. Bastian, Analytic. Chemistry **21**, 972 (1949); vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50). — R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla, Analytic. Chemistry **22**, 160 (1950); vgl. diese Z. **132**, 372 (1951). — R. Bastian, Analytic. Chemistry **23**, 580 (1951); vgl. diese Z. **134**, 454 (1951).

wurden Pyrolusiterze, in denen Mangan durch Perjodat zu Permanganat aufoxydiert wurde. Es kann leicht eine Genauigkeit von 0,1% erzielt werden.

Zur Herstellung einer Eichkurve werden 5 Lösungen aus 0,1 n Permanganat im Bereiche von 50—60 mg/Mn pro Liter hergestellt, indem in 250 ml-Meßkolben entsprechende Anteile auf 150 ml verdünnt, mit 15 ml einer Mischung (1 : 1) von konzentrierter Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure sowie mit 0,4 g Kaliumperjodat gekocht und nach dem Abkühlen auf 250 ml gebracht werden. In einem Spektrophotometer werden dann die Absorptionsverhältnisse, bezogen auf die schwächste Lösung, bestimmt. — Von dem zu untersuchenden fein gemahlenen und durchgesiebten Pyrolusiterz wird eine genau gewogene Probe mit einem Gehalt von 250—300 mg Mn in einem 250 ml-Becherglas mit 10 ml konzentrierter Salzsäure 5 min lang gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt, sobald SO_3-Nebel entweichen, noch 5 min lang. Nach Abkühlen verdünnt man zur Lösung der Salze mit Wasser auf 100 ml und füllt in einem 1-Liter-Meßkolben zur Marke auf, wo sich das Unlösliche absetzen kann. 50 ml der klaren Lösung pipettiert man in einen 250 ml-Becher, behandelt mit Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch und Perjodat wie oben und bringt für die spektroskopische Bestimmung auf 250 ml. Man mißt dann die Absorption der unbekannten Lösung im Vergleich mit einer möglichst gleichstarken bekannten Standardlösung bei 526 mμ. 0,1% Durchlässigkeit soll dabei 1 Galvanometerteilstrich entsprechen. Hinterher entfärbt man die Lösungen durch sorgsam tropfenweisen Zusatz von 0,01%igem Wasserstoffperoxyd mit höchstens 1 Tropfen Überschuß und mißt wieder die Absorption. Der Mangangehalt wird der Eichkurve entnommen. H. Zellner.

Ein Verfahren zur Bestimmung von vierwertigem Mangan neben dreiwertigem wird von W. S. Fyfe[1] beschrieben. Dreiwertiges Mangan bildet mit Acetylaceton eine Komplexverbindung, die gegen angesäuerte KJ-Lösung beständig ist. Mangan(IV) geht bei Anwesenheit von Acetylaceton in Mn(III) und $\frac{1}{2}$ Cl_2 über, letzteres chloriert das im Überschuß vorhandene Reagens zu $CH_3COCHClCOCH_3$, das beim Zusatz von KJ nach der Gleichung:

$$CH_3COCHClCOCH_3 + HJ \rightarrow CH_3COCH_2COCH_3 + HCl + \tfrac{1}{2}\, J_2$$

freies titrierbares Jod liefert, und damit ist die Bestimmung von vierwertigem neben dreiwertigem Mangan möglich.

Man löst 0,2—0,5 g der Probe nach Zusatz von 2 ml Acetylaceton bei Zimmertemperatur in 10 ml 10 n Salzsäure. Nach völliger Lösung versetzt man mit 10 ml 10 n KJ-Lösung, verdünnt auf 100 ml und titriert nach 2—3stündigem Stehen das freie Jod in 10 ml-Anteilen der Lösung mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. 1 MnO_2 entspricht $\frac{1}{2}$ J_2.

Bei Anwesenheit von Fe^{III} entsteht gleichzeitig die rote Eisen(III)-Verbindung des Acetylacetons, die weniger beständig als die von Mn^{III} ist und J_2 ausscheiden würde. Sie wird durch vorsichtigen Zusatz von salzsaurer $SnCl_2$-Lösung bis zur reinen Rosafärbung der Lösung beseitigt, ehe KJ zugeführt wird. W. Geilmann.

Rhenium. *Als weiteres Reagens für Rhenium* schlägt S. Tribalat[2] in Ergänzung früherer Arbeiten[3] das Triphenylbenzylphosphonium vor, das eine leicht durch Chloroform ausschüttelbare Verbindung ergibt, die auch zur Extraktion von Rhenium aus konzentrierten Lösungen brauchbar ist. W. Geilmann.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 174 (1951) (Univ. Otago, Danedin, Neu-Seeland).

[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 115 (1951) (Labor. de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris).

[3] S. Tribalat, Analytica Chimica Acta **3**, 113 (1949); **4**, 228 (1950); vgl. diese Z. **130**, 441 (1950); **134**, 47 (1951).

Für die colorimetrische Bestimmung von Rhenium benutzen E. E. Malouf und M. G. White[1] das Rhodanidverfahren[2]. Etwa vorhandenes Molybdän wird vorher als Xanthogenat mit einem Gemisch von CCl_4 und Benzol (1 : 1) ausgeschüttelt. Die ausführliche Arbeitsvorschrift bringt grundsätzlich nichts Neues und dürfte durch neuere Originalarbeiten überholt sein[3]. W. Geilmann.

Fluor. *Die Fluorbestimmung nach dem Bleichlorfluoridverfahren* in seinen verschiedenen Modifikationen ergibt nach vergleichenden Untersuchungen von J. H. Saylor, C. H. Deal jr., M. E. Larkin, M. E. Tavenner und W. C. Vosburgh[4] ungenaue Resultate, weil die Niederschläge ungleichartige Zusammensetzung besitzen. Das Verhältnis Pb : Cl im Niederschlag schwankt zwischen 1,203 : 1 und 0,992 : 1. Das Verhältnis Pb : F liegt zwischen 0,948 : 1 und 1,010 : 1. Demnach weicht auch das Verhältnis Cl : F von 1 ab. Es wurde versucht, ob sich die Niederschläge beim Stehen unter der Flüssigkeit bei 50—70° C einer Gleichgewichtszusammensetzung nähern. Die Angleichung erfolgt aber sehr langsam, so daß auch dieser Weg nicht brauchbar ist. Es bleibt nur übrig, stets unter möglichst gleichartigen Bedingungen zu arbeiten, wie dies bereits J. F. Miller, H. Hunt und E. T. McBee[5] vorgeschlagen haben. Auch auf diesem Wege ist aber mit keiner besseren Genauigkeit als $\pm$ 0,5% zu rechnen.

Über die potentiometrische Fluorbestimmung durch Titration mit Bleinitratlösung in Gegenwart eines NaCl-Überschusses stellte F. R. Cropper[6] Versuche an. Als Indicator dient ein Gemisch von 0,4 mg $FeCl_3$ und 20 mg $FeCl_2$ in 2 ml Lösung. Die Titration gibt auf etwa 1% genaue Resultate, wenn man die Fluoridlösung mit 4 ml 25%iger NaCl-Lösung, einem Acetatpuffer von p_H 3,5 und 20 ml Äthanol versetzt, mit Wasser auf 40 ml ergänzt und mit n $Pb(NO_3)_2$-Lösung titriert. Der Indicator darf erst zugesetzt werden, wenn etwa 90% der notwendigen Menge $Pb(NO_3)_2$ zugefügt sind. Abweichen von dem angegebenen p_H-Wert oder Weglassen des Alkoholzusatzes macht das Titrationsende sehr unscharf. Wegen der Versuche, die Titration auch in 0,1 n Lösungen durchzuführen, sei auf die Originalarbeit verwiesen. Praktische Bedeutung scheint dem Titrationsverfahren nicht zuzukommen.

Für die Mikrobestimmung von Fluor empfiehlt H. v. Zeppelin[7] die Titration mit Zirkonoxychlorid-Lösung unter Verwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator. Unter den im Folgenden angegebenen Bedingungen erhält man im Äquivalenzpunkt einen scharfen Farbumschlag von Gelb nach Rot. Silicofluoride verhalten sich wie die einfachen Fluoride; unlösliche Fluoride werden zunächst mit Na_2CO_3 aufgeschlossen. Bei der Untersuchung von Kryolith muß man das Fluor durch Destillation von Aluminium trennen. Das Verfahren eignet sich besonders für die Bestimmung kleiner Mengen Fluor (bis etwa 0,15 mg F herunter, die 0,01 ml der Zirkonlösung verbrauchen). Da der Blindwert allein etwa 0,02 ml

[1] Analytic. Chemistry **23**, 497 (1951) (Kennecott Copper Corp., Utah Copper Division, Garfield, Utah).

[2] W. Geilmann, Fr. W. Wrigge u. F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Z. **105**, 364 (1936).

[3] Vgl. W. Geilmann u. H. Bode, diese Z. **128**, 495 (1948); **130**, 222, 323 (1950); **132**, 250 (1951); **133**, 177 (1951).

[4] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 157 (1951) (Duke University, Durham, North Carolina, U.S.A.).

[5] Analytic. Chemistry **19**, 148 (1947).

[6] Analyst. (London) **76**, 370 (1951).

[7] Angew. Chem. **63**, 281 (1951).

Zirkonlösung beträgt, setzt man bei Bestimmung sehr kleiner Fluormengen zweckmäßig von vornherein 0,5 mg Fluor-Ion zu und zieht diesen Wert vom Resultat wieder ab. — Die Maßflüssigkeit wird hergestellt durch Lösen von 50 g Zirkonhydroxyd in heißer 20%iger Salzsäure und Verdünnen mit der Salzsäure zu 1 Liter.

Arbeitsvorschrift: Man versetzt die 20—25 mg Fluor enthaltende Lösung mit 5 Tropfen 0,5%iger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium. Wenn die Flüssigkeit rot gefärbt ist, fügt man tropfenweise Salzsäure bis zur Gelbfärbung zu. Gelbgefärbte Lösungen werden umgekehrt mit Ammoniak bis fast zum Verschwinden der Gelbfärbung versetzt. Man verdünnt dann auf 150 ml und titriert unter Umschwenken tropfenweise, zum Schluß in 0,01 ml-Portionen, mit der Zirkonlösung unter Verwendung einer Mikrobürette bis zur braunroten Umschlagefarbe, die beim Stehen in intensives Rot übergeht. Die Zirkonlösung wird gegen eine NaF-Lösung so eingestellt, daß ungefähr dieselbe Menge Maßflüssigkeit verbraucht wird wie bei der eigentlichen Bestimmung. Der Titer der Zirkonlösung hängt nämlich etwas von der verbrauchten Menge ab. A. Kurtenacker.

Chlor, Brom, Jod. *Die Chloridkonzentration in reinen Chloridlösungen* läßt sich nach McD. Duxbury[1] durch Messung des Potentials einer Silber-Silberchlorid-Elektrode, die in die Chloridlösung taucht, mit 1% Genauigkeit bestimmen, wenn das Potentiometer bei Anwendung der gleichen Elektrode mit Standard-Chloridlösungen geeicht wurde. Die Methode ist zur Chloridbestimmung in biologischen Flüssigkeiten nicht geeignet, da die Elektrode in solchen eine Vergiftung erfährt. Der Vergiftungseffekt wird auch beobachtet, wenn der Chloridlösung Zinksulfat, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat oder Schwefelsäure beigemischt sind.

Bei der jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan nach E. Schulek[2] entsteht in Abhängigkeit von Temperatur und p_H-Wert der Lösung Chlorcyan, das nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe und seine jodidoxydierende Fähigkeit verliert. Zur Erklärung dieses Verhaltens von Chlorcyan nehmen E. Schulek und E. Pungor[3] an, daß bei der Reaktion zwischen Chlor und Cyanwasserstoff primär eine aktive, elektromere Form des Chlorcyans mit positivem Chlor entsteht, die in einer langsameren Reaktion in die inaktive, gegen Jod-Ion unwirksame Form übergeht. Die Bildung von aktivem Chlorcyan sinkt mit steigender Temperatur und mit fallender Acidität. Darum soll die Oxydation von Bromid durch Chlorwasser bei Schuleks Methode vorteilhaft in schwach saurer Lösung vorgenommen werden. Der hierzu günstigste p_H-Bereich von 3—4 wird zweckmäßig durch Ansäuern der Alkalibromidlösung mit 0,3—0,5%iger Borsäurelösung erreicht. Bei dieser Acidität geht aktives Chlorcyan schon nach 2 min vollständig in die inaktive Form über, die keine Überwerte durch Jodausscheidung verursacht.

Hypobromit neben Hypochlorit bestimmen E. Schulek und P. Endröi[4], indem sie diese Verbindungen in durch Kaliumdihydrogenphosphat und Kaliumcyanid gepufferter Lösung zu Bromcyan und Chlorcyan umsetzen und sodann Bromcyan jodometrisch bestimmen. Chlorcyan ist gegen Kaliumjodid unwirksam.

Ausführung: Die Probelösung, die 0,5—15 mg Hypobromitbrom enthält, wird in einen mit Glasverschluß versehenen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben gegossen, der

[1] Analyst (Lond.) **75**, 679 (1950) (Department of Chemical Pathology, Postgraduate Medical School, London, W. 12).

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **2**, 74 (1948); vgl. diese Z. **129**, 423 (1949); **134**, 161 (1951).

[3] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 137 (1951) (Inst. f. anorg. und analyt. Chemie d. Universität Budapest, Ungarn).

[4] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 245 (1951) (Univers. Budapest, Ungarn).

mit 100—170 ml Wasser, 15—25 ml 5%iger KH_2PO_4- und 1 ml 5%iger KCN-Lösung beschickt wurde. Man spült 2mal mit je 5 ml Wasser nach, schüttelt schnell durch, säuert mit 25—30 ml 10%iger Salzsäure an, fügt 2 g KJ zu und titriert nach 30 min das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n bzw. 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Stärkezusatz. Die Genauigkeit liegt innerhalb der Grenzen der Ablesefehler.

Jodid in Gegenwart von beliebigen Mengen Chlorid und Bromid bestimmen E. Schulek und P. Endröi[1] durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung vermittels Chlorwassers zu Jodat, dessen Oxydationswert jodometrisch gemessen wird, nachdem überschüssiges Chlor durch Kaliumcyanid + Lauge reduziert wurde.

Ausführung: Die Probelösung, die etwa 0,2—20 mg Jodidjod enthält, versetzt man in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben, der durch einen Glasstopfen verschließbar ist, mit 10—20 ml n Natronlauge, verdünnt auf etwa 30 ml, fügt bei ungenügendem Bromidgehalt 0,5 g KBr zu und oxydiert mit 5—10 ml Chlorwasser. Nach 20 min versetzt man mit 2 ml 5%iger KCN-Lösung und 20 ml n Natronlauge und schüttelt im Verlauf von weiteren 10 min öfter durch. Dann verdünnt man auf 100 ml, fügt 1 g KJ zu, säuert mit 15 ml 10%iger Salzsäure an und titriert mit 0,1 n bzw. 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Stärkezusatz. Das Verfahren ist genau. R. Lang.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Jod, die auf der Extraktion des freigesetzten Jods mit einem organischen Lösungsmittel und Messung der Extinktion der Lösung beruht[2], kann nach T. C. J. Ovenston und W. T. Rees[3] verbessert werden, indem man die organische Jodlösung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumjodid mischt. Es bilden sich Trijod-Ionen, wodurch die Extinktion der Lösung bedeutend erhöht wird. Die Messung erfolgt bei 360 mμ, wo sich ein Maximum der Lichtabsorption der Lösung befindet. Das Beersche Gesetz gilt bis mindestens zu Konzentrationen von 10 μg/ml Jod. — Man extrahiert das Jod aus der wäßrigen Phase in bekannter Art mit einem gemessenen Volumen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, versetzt 5 ml dieser Lösung mit einer 2%igen Lösung von Kaliumjodid in 95%igem Äthylalkohol, ergänzt mit 95%igem Äthylalkohol auf 10 ml und mißt in 1-cm-Küvette mit einem Spektrophotometer bei 360 mμ oder mit einem Filter-Absorptiometer unter Verwendung der Quecksilberlampe als Lichtquelle und passendem Woodschem Glasfilter bei 365 mμ. Der Jodgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die man durch gleiche Behandlung bekannter Jodmengen herstellt. Bei Untersuchung kleiner Proben können die angegebenen Flüssigkeits-Volumina proportional verkleinert werden. K. H. Lichtenberger.

Zur Analyse von Brom-Jod-Gemischen entwickelten G. H. Cheesman und K. W. Allen[4] ein optisches Absorptionsmeßverfahren, das sich darauf gründet, daß der Absorptionskoeffizient von Jod in Tetrachlorkohlenstoff im Wellenlängenbereich von 575 mμ etwa 20mal größer ist als der von Brom. — Man wägt etwa 1 g von dem unbekannten Brom-Jod-Gemisch in zugeschmolzener Ampulle und löst dann den Inhalt der Ampulle in reinem, schwefelkohlenstofffreiem Tetrachlorkohlenstoff zu einem bestimmten Volumen. Einen Teil der Lösung läßt man mit Jodkalium reagieren und bestimmt durch Titration mit Thiosulfatlösung die Summe der Mole der beiden Halogene. In einem zweiten Teil der Lösung mißt man die

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 252 (1951) (Univers. Budapest, Ungarn).

[2] Vgl. J. J. Custer und S. Natelson, Analytic. Chemistry **21**, 1005 (1949); vgl. diese Z. **132**, 238 (1951); vgl. auch T. C. J. Ovenston und W. T. Rees, Analyst **75**, 204 (1950); vgl. diese Z. **132**, 436 (1951).

[3] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 123 (1951) (Royal Naval Scientific Service, British Admiralty).

[4] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 119 (1951) (Universität Reading, England).

Extinktion bei 575 mμ gegen CCl_4 als Leerwert. Der Molenbruch der beiden Halogene wird einer passend hergestellten Eichkurve entnommen. — Die Verfasser beschreiben ein einfaches photoelektrisches Absorptiometer mit Natriumlampe als monochromatischer Lichtquelle, das anstelle eines Spektrophotometers Verwendung finden kann. Die Arbeitsweise mit dem Absorptiometer und die rechnerische Auswertung der Resultate werden ausführlich erläutert. H. Zellner.

Eisen. *Eisen(III)-ionen* lassen sich nach T. Gaspar-y-Arnal und J. Miner-Liceaga[1] in 60%iger alkoholischer Lösung mit Na_2SO_3 quantitativ fällen. Beachtet muß werden, daß die Alkoholkonzentration nicht unterschritten wird, da sonst ölige Produkte ausfallen. Weiter darf die Lösung nicht sauer reagieren, da sonst ein Teil des Eisens reduziert wird. Der leicht filtrierbare Niederschlag ist etwas wasserlöslich und muß daher mit wäßrigem Alkohol gewaschen werden. Durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 wird der Niederschlag in $Fe_2(SO_4)_3$ übergeführt und gewogen. W. Bues.

Für die potentiometrische Mikrobestimmung von Eisen verbesserte J. C. Wells[2] das Verfahren von S. M. Edmonds und N. Birnbaum[3] so weit, daß 0,27—0,5 mg Fe auf 0,2% genau erfaßt werden können. Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Eisens im Silber-Reduktor und darauf folgender Titration des Eisen(II)-salzes mit Cer(IV)-sulfatlösung. Der Silberreduktor wird im wesentlichen nach den Angaben von G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds[4] hergestellt. Er enthält etwa 1,9 g Silber, die das Rohr zu einer Höhe von 8 cm füllen. Um große und schwankende Leerwerte zu vermeiden, empfiehlt Wells folgende Vorsichtsmaßregeln für die Herstellung des Reduktors: Es sollen nur reinste Reagenzien angewandt werden. Die Kupferstreifen sind oberflächlich peinlichst zu säubern. Während der Reduktion der Silbernitratlösung ist rasch zu rühren, aber doch so, daß keine Luft in die Flüssigkeit eingerührt wird. Dies wird am besten erreicht, wenn man eine große Flüssigkeitsmenge anwendet und wenn die Kupferstreifen vollständig unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen. Um das reduzierte Silber kupferfrei zu waschen, soll verdünnte (0,5 m) Schwefelsäure verwendet werden. Der Reduktor wird vor Beginn der Analyse mit 100 ml n Salzsäure zur Entfernung von Wasserstoffperoxyd-Spuren gewaschen, die sich beim Stehen des Reduktors im unbenutzten Zustand bilden[5]. Wenn die auf den Reduktor aufgegebene Analysenlösung nicht rasch genug durchläuft, saugt man vorsichtig. Die Durchlaufzeit kann 1—10 min betragen. Nach Durchlaufen der Lösung spült man mit 25 ml n Salzsäure in 2—3 Portionen nach. Zur Titration dient 0,005 n Sulfoceratlösung, die man durch Verdünnen von 0,1 n Lösung mit 0,5 m Schwefelsäure täglich frisch herstellt. Die potentiometrische Titration unter Verwendung von Platinelektrode, gesättigter Kalomelektrode und p_H-Meßapparat als Potentiometer erfolgt wie üblich. Für die Feststellung des Blindwertes legt man verschiedene Mengen Standard-Eisenlösung vor und trägt das Verbrauchte an Maßflüssigkeit gegen die vorgelegte Eisenmenge auf. Die erhaltene Gerade wird auf die Eisenmenge null extrapoliert. Der Leerwert soll praktisch null sein.

Zur Eisenbestimmung in biologischem Material verascht man am besten auf trockenem Wege nach F. C. Hummel und A. H. Willard[6]. Nasse Veraschung mit

[1] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser B. 23 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 511 (1951) (California Institute of Technology, Pasadena, Calif.).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 58 (1940); vgl. diese Z. **122**, 215 (1941).

[4] J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936).

[5] C. F. Fryling und F. V. Tooley, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 826 (1936); vgl. diese Z. **111**, 427 (1937/38).

[6] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 13 (1938).

Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd verursacht im Reduktor wegen der hohen Acidität der Flüssigkeit Schwierigkeiten. W. Dewald.

Über die colorimetrische Eisenbestimmung nach der Phenanthrolinmethode, der Thiocyanatmethode und der Sulfidmethode stellten L. K. Reitz, A. S. O'Brien und T. L. Davis[1] Untersuchungen nach statistischen Prinzipien an. Es wird der Einfluß von drei Faktoren auf die Methoden untersucht. Diese drei Faktoren sind ein verschieden hoher Eisengehalt, ein Bleigehalt und die reaktionsträge Masse des Rohmaterials, das in den Versuchen durch 5 g Natriumsulfat repräsentiert wird. Durch zweckmäßige Anlage der Versuche wird erreicht, daß Wechselwirkungen der drei Faktoren nicht übersehen werden. Die Auswertung der Versuchsergebnisse mit den Mitteln der mathematischen Statistik läßt eine treffendere Bewertung der Methoden zu, als es nach klassischen Gesichtspunkten möglich ist. Bei Zutreffen der gemachten Annahmen erscheint die Phenanthrolinmethode am geeignetsten, weil sie praktisch störungsfrei ist. Es folgt die Thiocyanatmethode und erst in weiterem Abstand die Sulfidmethode. Diese beiden Methoden werden durch die einzelnen Faktoren verschieden beeinflußt. Beim Zusammentreffen mehrerer Faktoren ergibt sich aber als Gesamtwirkung keinesfalls die Summe der Einzelwirkungen, weil Wechselwirkungen der Faktoren aufeinander zur Geltung kommen. R. Lang.

Zur Bestimmung von Ferrat(VI) geben G. W. Thompson und J. M. Schreyer[2] eine neue Bestimmungsmethode[3] an, die auf der Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd in wäßriger Suspension beruht:

$$2\,FeO_4^{2-} + 3\,Mn(OH)_2 + 11\,H_2O = 3\,MnO(OH)_2 + 2\,Fe(OH)_3.\,(H_2O)_3 + 4\,OH^-$$

Das entstandene vierwertige Mangan wird ähnlich wie bei der bekannten Sauerstoffbestimmung nach Winkler jodometrisch bestimmt. Man bedeckt 0,15—0,2 g K_2FeO_4 in einem 50 ml-Meßcylinder mit Schliffstopfen mit 10—15 ml CCl_4, füllt den Cylinder mit 10%iger KJ-Lösung, führt dann mittels einer Pipette unmittelbar über den Tetrachlorkohlenstoff-Spiegel 5 ml 10%ige Kalilauge und 5 ml 20%ige Lösung von $MnSO_4 \cdot H_2O$ getrennt ein, setzt den Stopfen auf, ohne daß Luftblasen hineingedrückt werden und läßt den Cylinder, um das Eindringen von Luft zu verhindern, aufrecht unter Wasser stehen, bis sich das dunkle Manganhydroxyd abgesetzt hat. Man überträgt den Cylinder dann in ein 600 ml-Becherglas, das 40 ml 25%ige Natriumacetatlösung enthält, bringt in die Rinne um den Stopfen eine Schicht n Salzsäure und hebt den Stopfen, so daß die Manganhydroxyd-Partikelchen vom Schliff heruntergewaschen werden. Man läßt hierauf 5 ml einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 5 Teilen 85%iger Phosphorsäure unmittelbar über dem Niederschlag aus einer Pipette ausfließen, entfernt den Cylinder und titriert die Lösung mit 0,1 n Thiosulfat-Lösung. Parallel wird eine Blindbestimmung durchgeführt, um den Einfluß der in der Flüssigkeit gelösten Luft auszuschalten. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den nach der Chromit- und der Arsenit-Cerat-Methode[2] erhaltenen auf 0,1% genau überein. Das Verfahren ist aber bedeutend umständlicher auszuführen als die früher beschriebenen Methoden. Wolfg. Dewald.

Ein bequemes Verfahren zur Trennung des Eisens von Aluminium gibt N. Gandolfo[4] an. Das Verfahren beruht auf der teilweisen Reduktion des Eisens zur zweiwertigen Stufe durch KJ in schwach saurem Medium und anschließender Aus-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1470 (1950) (Paper Service Department Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y.).

[2] Chem. Analyst. **40**, 56 (1951) (University of Kentucky, Lexington, Kentucky).

[3] Vgl. diese Z. **134**, 435 (1952).

[4] Rc. Ist. Super. Sanità **14**, 57 (1951).

fällung des Eisens als Fe(II)-Ferrit[1], $Fe^{II}[Fe^{III}(OH)_2O]_2$, durch Natronlauge, während das Aluminium als Aluminat in Lösung bleibt. Der Fe(II)-Ferrit-Niederschlag ist gut krystallisiert, leicht filtrierbar und neigt nicht zur Oberflächenadsorption oder zur Occlusion.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung wird mit H_2SO_4 leicht angesäuert und für je 50 mg Eisen mit 0,2 g KJ versetzt. Man erhitzt zum Sieden, bis sich die ersten violetten Dämpfe zeigen (es ist nicht erforderlich, die Reduktion des Eisens quantitativ durchzuführen bzw. alles Jod wegzukochen; vielmehr soll anschließend $^2/_3$ des Eisens für die Ferritbildung in der III-wertigen Stufe vorliegen. Dieses Ziel wird bei der angegebenen Arbeitsweise erreicht. Für Präzisionsanalysen kann man zunächst quantitativ reduzieren und dann eine berechnete Menge Jod zusetzen). Man versetzt dann die Lösung mit frischer 10%iger Natronlauge bis zur leichten Trübung und gibt noch 10 ml Lauge im Überschuß zu. Man kocht 2—3 min, läßt absitzen, filtriert noch heiß durch quantitatives Filter und wäscht gründlich mit NaOH-haltigem Wasser aus. Im Flitrat beseitigt man das Jod durch Kochen mit H_2O_2 in saurer Lösung und fällt das Aluminium wie üblich. Der Ferrit-Niederschlag wird in 25 ml einer 5 Volumen%igen Schwefelsäure gelöst und das Eisen wie üblich mit Permanganat bestimmt. P. Schmidt.

Kobalt, Nickel. *Zum Nachweis von Kobalt* kann nach A. J. Llacer und J. A. Sozzi[2] die Reaktion mit Dimethylglyoxim (1—2%ige Lösung in Alkohol oder Aceton) in Anwesenheit von Kaliumjodid (10%ige Lösung) dienen. Innerhalb des p_H-Bereiches 3,5—6,8 entsteht eine intensive hellgelbe bis goldgelbe Färbung, in sehr konzentrierter Lösung entstehen gelbe bis dunkelrote Krystalle. Die Reaktion kann in der Proberöhre, als Tüpfelreaktion oder als Mikrokrystallreaktion ausgeführt werden und gestattet den Nachweis von Kobalt neben der 40—100fachen Menge Nickel. Die Erfassungsgrenze in Gegenwart von Nickel beträgt 0,8—10 μg Co, die Grenzkonzentration 1:2000 bis 1:100000 je nach Art der Ausführung. In Abwesenheit von Nickel ist die Empfindlichkeit größer. Da alle Stoffe stören, die Jod freimachen, mit Jodid reagieren oder die stark gefärbt sind, ist der Anwendungsbereich der Reaktion begrenzt. Birgit Fresenius.

Zum qualitativen Nachweis von Kobalt(II)-Ion läßt sich nach S. Gordon und J. M. Schreyer[3] die mit überschüssiger gesättigter Natron- oder Kalilauge auftretende Bildung des blauen Tetraoxykobalt(II)-Ions $[Co(OH)_4(H_2O)_2]^{2-}$ verwenden[4]. Mit der Reaktion lassen sich noch 0,05 mg Kobalt in 1 Tropfen Analysenlösung bei Verwendung von 1,5 ml gesättigter Natronlauge feststellen. Bei Gegenwart von viel Nickel (der etwa 10fachen Menge oder mehr gegenüber Kobalt) vergleicht man die Färbung mit einer auf gleiche Weise vorbereiteten Nickelfällung.

Die im Laufe des qualitativen Analysenganges erhaltene Fällung von Kobalt-, Nickel- und Zinksulfid löst man in 1 ml 6 n Salzsäure und 1 ml 6 n Salpetersäure unter Erhitzen, entfernt den abgeschiedenen Schwefel und dampft die Lösung zur Trockne. Den Abdampfrückstand nimmt man mit einer Pufferlösung aus 2 ml 2 m Natriumbisulfat- und 2 ml gesättigter Natriumsulfatlösung auf. Ein Teil der erhaltenen Lösung dient zum Nachweis von Zink mit Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff. Den Rest dampft man in einem Porzellanschälchen fast zur Trockne, kühlt ab und bringt mit 6 Tropfen Wasser soviel Rückstand wie möglich in Lösung.

---

[1] Vgl. dazu auch D. Kőszegi, diese Z. **130**, 401 (1949/50).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 239 (1951). (Universität Buenos Aires, Argentinien.)

[3] Analytic. Chimistry **23**, 381 (1951). (Univ. of Kentucky, Lexington, Ky.)

[4] Soholder, R. und H. Weber, Z. anorg. Chem. **216**, 159 (1934).

4 Tropfen dieser Lösung gibt man zu 1,5 ml gesättigter Natronlauge, die sich in einem kleinen Reagenzglas befindet. Ein blauer Niederschlag auf der Flüssigkeit zeigt Kobalt an. Man mischt Niederschlag und Lösung zunächst und zentrifugiert. Blaufärbung der überstehenden Lösung, besonders in der Nähe deren Oberfläche in Erscheinung tretend, und ein blaustichiger Niederschlag bestätigen die Anwesenheit von Kobalt. A. Eichler.

Eine Tüpfelreaktion auf Kobalt mittels Pyramidon und Rhodan-Ion (Dimethylaminoantipyrin) wird von V. P. Živopiscev[1] in Anlehnung an eine Arbeit von Gusev[2] beschrieben. In saurem Medium ($p_H < 3$—4) entsteht nach Gusev der Komplex $(Pyr)_2H_2$ $[Co(CNS)_4]$, bei $p_H > 6$ reagiert dagegen Kobalt nach Živopiscev unter Bildung der Komplexverbindung $Co(Pyr)_2(CNS)_2$, die veilchenblaue glänzende Krystalle darstellt und eine Löslichkeit von 0,01 g in 100 ml Wasser besitzt. Die Verbindung geht bei Erhöhung der Lösungsacidität in das von Gusev isolierte blaue Komplexsalz über. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann durch Gegenwart von Zinksalz erhöht werden, hierbei werden Zink- und Kobaltkomplexe gebildet, die untereinander isomorph sind und ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(Pyr)_2H_2$ $[Zn(CNS)_4] \cdot (Pyr)_2H_2]Co(CNS)_4]$ geben. Es werden folgende Reagenslösungen benötigt: 1. eine Lösung, die in 100 ml 4,0 g Ammoniumrhodanid, 1,6 g Pyramidon und 16 ml 2 n Salzsäure enthält und 2. eine 2%ige Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Auf ein Filterpapier bringt man 1 Tropfen Reagenslösung 1, danach 1 Tropfen Zinksalzlösung 2 und dann wieder 1 Tropfen Reagenslösung. Nach 50—60 sec werden 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung und nochmals 1 Tropfen Reagenslösung aufgetüpfelt. In Gegenwart von Kobalt bildet sich ein blauer Fleck. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,4 μg Kobalt bei einer Tropfengröße von 0,003—0,004 ml und einer Grenzkonzentration von 1:10000. Eisen(III) stört die Reaktion und muß vor der Bestimmung entfernt oder reduziert werden.
A. Trofimow.

Ein acidimetrisches Verfahren zur Kobaltbestimmung beschreiben F. Burriel-Martí und F. Pino-Pérez[3]. Man versetzt die Kobaltsalzlösung mit einem Überschuß an 0,1 n KCN-Lösung und fügt dann festes HgO hinzu. Mit diesem reagieren nur die nicht komplex gebundenen CN^--Ionen. (Im Gegensatz zu allen übrigen Cyanidkomplexen ist der Kobalt(III)-cyanidkomplex gegenüber HgO beständig.) Die bei der Reaktion $2\,CN^- + HgO + H_2O \rightarrow Hg(CN)_2 + 2\,OH^-$ freiwerdenden Hydroxylionen können mit 0,1 n H_2SO_4 titriert werden. Die neutrale Kobaltsalzlösung darf keine Ionen enthalten, die mit Cyanid Komplexe bilden. Es wird festgestellt, daß die Reaktion so verläuft, daß 5 Cyanionen am Zentralatom verbleiben. Es entspricht also 1 ml 0,1 n KCN-Lösung 0,002357 g Co. Werner Bues.

Vogels *Reaktion zwischen Kobalt(II)-Salz und Thiocyanat* untersuchen Ph. W. West und Ch. G. de Vries[4] mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden. Hält man die bei der Titration von Kobalt(II)-salzlösung mit Thiocyanatlösung sich ändernde Lichtdurchlässigkeit des Titrates für die Wellenlänge 510 mμ fest, dann ergibt die Durchlässigkeit gegen das Verhältnis $CNS^-/Co(II)$ aufgetragen eine Kurve mit zwei Knickpunkten. Der erste Knickpunkt zeigt die Bildung des Komplexes $[Co(CNS)]^+$, der zweite die Bildung des Komplexes $[Co(CNS)_6]^{4-}$ an. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn sich die Reaktion in Wasser-Alkoholgemischen abspielt. In diesem Fall tritt jedoch noch eine zweite Gattung von $[Co(CNS)_6]^{4-}$-

[1] Ž. obšč. Chim. **21**, 481 (1951) [Russisch].
[2] Ž. anal. Chim. **1**, 2, 114 (1946) [Russisch].
[3] An. Soc. espan. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 101 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **23**, 334 (1951) (Louisiana State Univ., Baton Rouge, La.).

Ionen auf, wie sich durch Absorptionsmessungen bei 620 mμ feststellen läßt. Die zweite Gattung ist wahrscheinlich eine dehydratisierte Form dieser Ionen und ist für das Auftreten der Blaufärbung verantwortlich. Ähnliche Schlußfolgerungen läßt die Messung der Molrefraktion bei den maximalen Differenzen der Durchlässigkeiten zu. Die Tendenz zur Blaufärbung nimmt mit sinkender Dielektrizitätskonstante der untersuchten Alkohole, das ist in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, sec. Butanol, tert. Butanol, zu. Die Blaufärbung hängt offenbar mit der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms, nicht aber mit der der Liganden zusammen, da nicht nur Thiocyanat, sondern auch Selenocyanat, Cyanat, Thiosulfat und Chlorid alkoholisch-wäßrige Kobaltsalzlösungen blau färben.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Nickel, Kobalt und Kupfer gründen M. Bobtelsky und C. Heitner[1] auf die Lichtabsorption der Tartratkomplexe. Der Nickelkomplex weist ein Maximum der Absorption zwischen 380 und 400 mμ und ein zweites bei etwa 660 mμ auf; der Kobaltkomplex hat ein Maximum bei 520 mμ und der Kupferkomplex ein solches zwischen 660 und 700 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt im untersuchten Bereich (bis 59 mg Ni, 18 mg Co, 6 mg Cu). Zur Bestimmung versetzt man die neutralen Metallsalzlösungen von 5 ml Volumen mit 5 ml 0,5 m Kaliumtartratlösung und mißt die Lichtaborption in der 1 ml-Küvette gegen destilliertes Wasser. Man verwendet die Wellenlängen 400 oder 660 mμ für Nickel, 520 mμ für Kobalt und 680 mμ für Kupfer. Die Beleganalysen zeigen für 1,174 —29,35mg Ni Fehler zwischen + 5 und — 3,6% und für 0,589 bis 17,67 mg Co Fehler zwischen + 2,5 und — 6%. In Mischungen von 0,589 mg Co mit der 50—100fachen Menge Nickel läßt sich Kobalt genau ermitteln, ebenso können Co-Cu-Mischungen genau analysiert werden. Die Kupferkonzentration soll 5—6 mg in 5 ml nicht überschreiten, um Niederschlagsbildung zu vermeiden.

R. Lang.

Zur gravimetrischen Mikrobestimmung von Nickel kann nach R. C. Ferguson, R. C. Voter und Ch. V. Banks[2] das von R. C. Voter und Ch. V. Banks[3] für die Makrobestimmung empfohlene Fällungsverfahren mit Heptoxim (1,2-Cycloheptandiondioxim) dienen.

Bestimmung in Cu- und Co-haltigen Stählen: Man löst die Einwaage in einem 25 ml-Gefäß in geeigneter Säure, zersetzt die Carbide mit ein paar Tropfen Salpetersäure, fügt 0,5 ml 60%iger Perchlorsäure zu und erhält nach Beginn des Rauchens ungefähr 15 min lang im Sieden. Nach Lösen der Salze in 4 Teilen Wasser filtriert man von Kieselsäure ab, wäscht mit 4 ml Wasser und fängt das Filtrat in einem zuvor gewogenem 30 ml-Wägegläschen mit Schliff auf, in dem sich ein glasüberzogenes Rührstäbchen für magnetisches Rühren befindet. Unter Rühren versetzt man das Filtrat mit 0,15 ml Citronensäurelösung (0,45 g/ml) für je 10 mg Stahlprobe. Bei Gegenwart von Blei gibt man 3—4 Tropfen Ammoniumacetatlösung (1 g/5 ml) zu. Sodann setzt man 0,3 ml Natriumsulfitlösung (1 g/10 ml) zu, stellt mit Ammoniak auf p_H 3,5 ein und gibt 0,7 ml Ammoniumrhodanidlösung (1 g/2 ml), wenn nötig mehr zu, bis Kupferrhodanid vollständig gelöst ist. Von der klaren und gewogenen Lösung (ungefähr 9 g) wägt man Anteile von etwa 3 g in Emichsche Mikrofilterbecher, versetzt mit 0,1 ml gesättigter wäßriger Heptoximlösung (4,8 g/l) für je 50 mg Nickel und verfährt weiter wie bei der Makromethode. H. Zellner.

---

[1] Bull. Soc. chim. France [Ser. 5] **18**, 502 (1951).

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 11 (1951). (Inst. for Atomic Research a. Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa, U.S.A.)

[3] R. C. Voter und Ch. V. Banks, Analytic. Chemistry **21**, 1320 (1949); vgl. diese Z. **134**, 56 (1951).

Platinmetalle. *Über den Nachweis von Palladium, Platin und Rhodium* mit p-Nitroso-diphenylamin berichtet D. E. Ryan[1]. Der Nachweis beruht auf Farbreaktionen, die das Reagens mit Lösungen von Chloriden dieser Metalle gibt. Zur Bereitung des Reagenses löst man 50 mg p-Nitroso-diphenylamin, das man aus 50%igem Äthanol umkrystallisiert hat, in 500 ml 95%igem Äthanol und verdünnt mit Wasser auf 1 l. Aus den zu prüfenden Metallsalzlösungen entfernt man gegebenenfalls Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure zur Trockne. Den Rückstand löst man in Wasser, das je Liter 1 ml konz. Salzsäure enthält. — Den Nachweis von *Palladium* führt man entweder als Tropfenreaktion auf Filterpapier oder als Reagensglasreaktion aus. Zum Tropfennachweis, mit dem noch 0,01 μg Palladium zu erfassen ist, bringt man auf das Reagenspapier (Filtrierpapier, das mit der Reagenslösung angefeuchtet und dann getrocknet wurde) 1 Tropfen der schwach sauren Palladiumlösung. Im positiven Fall entsteht ein purpurroter Fleck infolge der Bildung des Komplexes Pd $(NOC_6H_4NHC_6H_4)_2Cl_2$. Gold bis herab zu 1 5 μg auf 1 ml stört infolge analoger Reaktion. Dagegen sind 50 μg je ml von den Ionen Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Sb^{3+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Li^{+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Ti^{4+}, Hg^{2+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, AsO_4^{3-}, SeO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, TeO_4^{2-} und WO_4^{2-} ohne Einfluß. Auch große Mengen der anderen Platinmetalle stören nicht, denn diese geben in der Kälte erst nach 24 Std mit dem Reagens Färbungen. Alkalisalze und Salzsäure setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab. — Zum Nachweis im Reagensglas versetzt man 5 ml der schwach sauren Palladiumlösung mit 4—5 Tropfen Reagenslösung. Rotfärbung zeigt Palladium an. Zur Sicherheit schüttelt man noch mit Äther, Äthylacetat oder Chloroform aus. Der Palladiumkomplex wird von dem Extraktionsmittel unter Rosafärbung desselben aufgenommen. Die Extraktion ermöglicht den Nachweis von 0,3 μg Pd je ml in Gegenwart von selbst 32000 μg Pt, 8000 μg Rh oder 3000 μg Ir je ml. Durch das Ausschütteln gelingt auch der Palladiumnachweis in Lösungen, die 1% Vanadat, Chromat oder Kobalt enthalten. Alkali- und Ammoniumsalze setzen je nach ihrer Konzentration die Empfindlichkeit herab und können das Auftreten der Rotfärbung sogar ganz verhindern. — Zum Nachweis von *Platin* verdünnt man 5 Tropfen der schwach sauren Probelösung im Reagensrohr auf 5 ml, fügt 5 Tropfen Reagenslösung zu und taucht das Reagensrohr während 15 min in kochendes Wasser. Rosafärbung zeigt Platin an. 1 μg Pt je ml ist noch nachweisbar. Alkalisalze und größere Mengen Salzsäure verhindern das Auftreten der Rosafärbung oder vermindern deren Intensität. 100 μg je ml der oben angeführten Ionen (außer Eisen) und außerdem der Ionen Sr^{2+}, Tl^{+}, Th^{4+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, PO_4^{3-} und VO_3^{-} sind ohne Einfluß. Fe^{3+}, Rh, Ir, Pd und Au stören, weil sie selbst Farbreaktionen geben. Palladium kann durch Zugabe von Dimethylglyoxim unschädlich gemacht werden. Neben Rh und Ir läßt sich Pt nachweisen, indem man die mit dem Reagens 15 min lang erwärmte Lösung mit Äthylacetat oder Chloroform ausschüttelt. Die Extraktschicht ist im positiven Falle rosa gefärbt. Ist auch Pd zugegen, so gibt man zunächst Dimethylglyoxim in geringem Überschuß zur Probe, fügt Reagens bei, erwärmt 15 min und schüttelt aus. — Zum Nachweis von *Rhodium* versetzt man 5 ml der neutralen Probelösung im Reagensrohr mit 5 Tropfen Reagens und taucht das Reagensrohr während 5 min in kochendes Wasser. Eine orange bis orangerote Färbung zeigt Rhodium an. 0,5 μg Rh je ml sind noch nachweisbar. Pt unter 5 μg je ml und Ir bis 140 μg je ml stören nicht. Pd macht man mit Dimethylglyoxim unschädlich. Alkalisalze vermindern die Empfindlichkeit in nur geringem Maße. 2,5 μg Rh je ml sind noch in 2 m NaCl-Lösung nachweisbar.

R. Lang.

---

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 167 (1951).

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Palladium verwendet D. E. Ryan[1] das von ihm schon zur Bestimmung von *Rhodium*[2] vorgeschlagene *2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol*. Von Platin, das die Bestimmung stört, trennt man, zugleich auch von Iridum und Rhodium, am besten durch Extraktion der p-Nitrosodiphenylamin-verbindung mit Äthylacetat oder Chloroform[3]. Da die Mercaptodimethylthiazol-verbindung in rein wäßriger Lösung leicht ausflockt, setzt der Verfasser 20 Vol.% Äthylalkohol zu, wodurch Lösungen bis zu 8 μg Pd/ml bis 2 Std haltbar werden. Das Konzentrationsmaximum für die Messung in der 1 cm-Küvette liegt bei 15 μg/ml (Wellenlänge 430 mμ).

Die 1 ml konzentrierte Salzsäure im Liter enthaltende salzsaure Palladiumlösung versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 2 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml 95%igem Äthylalkohol und verdünnt auf 70 ml. Man setzt für je 5 μg Pd 1 ml Reagenslösung zu[4], bringt auf Volumen und führt anschließend die Messung aus. Von anderen Metallen der Platingruppe stört nur Platin; Rhodium stört nur in Mengen von über 10 μg/ml durch Eigenfarbe. Ebenso stört Gold nur oberhalb dieser Konzentration. Die Trennung von Gold gelingt nicht befriedigend; bei der Abtrennung desselben in wäßriger Lösung durch Fällung geht etwas Palladium mit in den Niederschlag. Von Anionen stören Carbonat und besonders Cyanid und Nitrit.

Zur Abtrennung des Palladiums von Platin sowie von Iridium und Rhodium dampft man die salzsaure Lösung auf dem Wasserbad ein und nimmt den Rückstand mit 10 ml Wasser, das 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure enthält, auf. Dann setzt man 3—4 ml 0,005%ige p-Nitrosodiphenylaminlösung zu und extrahiert nach 10 min mit 10 ml Äthylacetat oder Chloroform. Nach Ablassen der organischen Phase wiederholt man die Trennung mit neuem Reagens und Lösungsmittel, dampft die vereinigten Extrakte zur Trockene ein, verkohlt nach Zusatz von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und zerstört dann die organische Substanz ganz mit Salpetersäure. Reste von salpetriger Säure, die beim Erhitzen noch verblieben sein können, entfernt man durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure unter Abspülen der Gefäßwandung. In der nach Abkühlen verdünnten Lösung wird das Palladium in der oben angegebenen Weise spektrophotometrisch bestimmt. A. Eichler.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Palladium gründet A. M. Sá[5] auf die früher beschriebene Reaktion mit 5-Methyl-8-oxychinolin[6]. Man fällt in essigsaurer mit Natriumacetat gepufferter Lösung bei 80—90° C, wäscht mit warmem Wasser und wägt den bei 105—110° C getrockneten Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_8NO)_2$ Pd · ½ H_2O. Faktor: 0,24716. Ein Verfahren zur Darstellung des Reagenses wird beschrieben. W. Bues.

Die spektrophotometrische Untersuchung des Systems Platin(IV)-chlorid-Zinn(II)-chlorid führten G. H. Ayres und A. S. Meyer jr.[7] durch.

Sie verwendeten folgende Lösungen: 1. Standard-Platinchloridlösung. 1 g Platindraht vom Reinheitsgrad 99,99% löste man in Königswasser und verdampfte zur Trockene. Das Eindampfen wiederholte man noch dreimal nach Zusatz von je 20 ml (1 + 1) Salzsäure. Dann überspülte man in einen 1 l-Meßkolben, fügte 10 ml konzentrierte Salzsäure zu und verdünnte zum Liter. 2. Zinn(II)-chloridlösung, 1 m

[1] Analyst (Lond.) **76**, 310 (1951).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 557 (1950); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951).
[3] Ryan, D. E., Analyst (Lond.) **76**, 167 (1951); vgl. oben S. 447.
[4] Analyst (Lond.) **75**, 557 (1950); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951).
[5] Rev. Asoc. bioquim. argent. **16**, Nr. 64, 11 (1949).
[6] Rev. Asoc. bioquim. argent. **16**, 7 (1949); vgl. diese Z. **132**, 66 (1949).
[7] Analytic. Chemistry **23**, 299 (1951) (Univ. of Texas, Austin, Tex.).

in bezug auf $SnCl_2$ und 3,5 m in bezug auf HCl. Die Lösung wurde zum Schutz gegen den Luftsauerstoff mit Xylol überschichtet. 3. Isoamylacetat, dem man 1% Resorcin beimischte.

Zwecks Messung der Absorption pipettierte man das gewünschte Volumen der Platinchloridlösung (1 g Pt im Liter) in einen 100 ml-Meßkolben, fügte 10 ml konzentrierte HCl, 25 ml 20%iger Ammoniumchloridlösung und 20 ml m Zinn(II)-chloridlösung (3,5 m in bezug auf HCl) zu und füllte zur Marke auf. In einem Teil der Lösung wurde die Lichtdurchlässigkeit bei der Wellenlänge 403 mμ gegen eine Blindprobe gemessen, die die gleichen Reagenzien, jedoch kein Platin enthielt. Ein anderer Teil der Lösung wurde mit einem gleichen Volumen Amylacetat ausgeschüttelt und die Absorption der Extraktionsschicht bei der Wellenlänge 398 mμ gegen eine Blindprobe gemessen, die man durch Ausschütteln einer wie früher hergestellten Leerprobe mit Amylacetat erhalten hatte. Die Verfasser führten die Messungen mit Hilfe eines Beckman-Spektrophotometers Modell DU unter Benutzung von 1 cm-Zellen bei einer Schlitzbreite von 0,02—0,1 mm aus.

Das Ergebnis der Untersuchung sei wie folgt zusammengefaßt: Die Gelbfärbung der Lösung entwickelt sich sehr rasch und ist durch mehrere Tage beständig. Die Lichtdurchlässigkeit beträgt im Bereich der Wellenlängen 1000—650 mμ nahezu 100%, sie fällt bei 403 mμ zu einem Minimum ab, das von einem scharfen Maximum bei 355 mμ gefolgt ist. Ein zweites Minimum tritt bei etwa 310 mμ auf, das aber für praktische Absorptionsmessungen nicht in Frage kommt. Der gelbe Komplex ist mit Isoamylacetat ausschüttelbar. Aus der wäßrigen Lösung werden durch ein gleiches Volumen Amylacetat 99,65% des vorhandenen Platins ausgezogen. Ein Zusatz von 1% Resorcin zum Amylacetat macht die Färbung der extrahierten Schicht durch wenigstens 1 Std beständig. Ihre spektrale Charakteristik ist nahezu die gleiche wie die der wäßrigen Lösung, doch liegt das erste Minimum der Durchlässigkeit bei 398 mμ. Die Lage des Minimums in der wäßrigen Lösung und in der Amylacetatschicht ist praktisch unabhängig von der Konzentration des Zinn(II)-chlorids, des Ammoniumchlorids und der Salzsäure. Diese muß aber mindestens 6 ml konzentrierte Säure auf 100 ml der zu messenden Lösung betragen. Die Lichtdurchlässigkeit nimmt je 1° C Temperatursteigerung um 0,07% zu. Der Temperatureffekt ist vollkommen reversibel. Das Beersche Gesetz ist bis zu einer Konzentration von wenigstens 30 mg Pt je Liter erfüllt, wenn man gegen eine Blindprobe mißt. Im Bereich von 3—25 mg Pt je Liter beträgt der relative Fehler höchstens 1%. Mißt man die Absorption aber gegen eine Standardlösung mit 50 mg Pt je Liter, dann folgt das System dem Beerschen Gesetz noch bis zu einem Gehalt von etwa 70 mg Pt je Liter. Die Genauigkeit dieses Verfahrens übertrifft die des vorigen, vorausgesetzt, daß man die Absorption der wäßrigen Schicht mißt[1]. Von Fremdstoffen stören insbesondere die übrigen Platinmetalle (Os und Ru am wenigsten), dann Gold, Tellur und Chrom. Viel weniger stören Nickel, Eisen, Kobalt, Kupfer, Nitrat, Perchlorat, Sulfat und Bromid. Mit wachsender Menge dieser Stoffe vermindert sich die Durchlässigkeit der wäßrigen Phase und gewöhnlich auch die der Amylacetatschicht. Diese erfährt eine Erhöhung der Durchlässigkeit nur durch Gold und Tellur. Palladium über 5 mg je Liter verursacht eine konstant bleibende Störung in der Amylacetatschicht. Diese ist im allgemeinen gegen Störungen durch Fremdstoffe weniger empfindlich als die wäßrige Lösung. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bilden die Störungen durch Rhodium und Tellur, die in der wäßrigen Phase kleiner sind. Alle Resultate sind gut reproduzierbar, wenn die Platinlösung alsbald nach der Verdünnung gemessen und die Amylacetat-Resorcin-Mischung frisch bereitet wird. R. Lang.

[1] Differentialmethode, vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50); **131**, 358 (1950); **132**, 372 (1951); **135**, 437 (1952).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff war Gegenstand einer statistischen Untersuchung von C. L. Ogg, C. O. Willits, Constantine Ricciuti und J. A. Connelly[1]. Verglichen wurden: die Einflüsse der Einwaagengrößen (Mikro- (2—10 mg) gegen Halbmikroeinwaagen (10—20 mg)), die Einflüsse des Abwischens der Absorptionsröhren vor dem Wägen, der Verdrängung des Sauerstoffs in den Absorptionsröhren durch Luft vor dem Auswägen, der Benutzung eines Stopfens am Ausgang der Verbrennungsröhre, des Durchsaugens von Sauerstoff mit der Mariotteschen Flasche (gegen das Durchströmen), der Verwendung von Silber allein zur Entfernung von Schwefeloxyden gegen die Verwendung von Silber und Bleichromat, der Anwendung von Kupferoxyd und Pt-Katalysator gegen alle anderen üblichen Kombinationen, der Anwendung elektrischer gegen Gasbrennerbeheizung, der Benutzung von Verbrennungsröhren aus Quarz oder Vycor gegen Borosilicatglas und andere hitzebeständige Röhren, der Analysenausführung in feuchter bzw. trockener Laborluft sowie des Waagenstandes in der Umgebung des Ofens unabhängig von der Luftkonditionierung bzw. des Waagenstandes in einem luftkonditionierten Waagenraum. Zur Feststellung, ob eine merkliche Differenz in der Richtigkeit der nach dem Mikro- und Halbmikroverfahren erhaltenen C-Werte besteht, wurden diese linear in Abhängigkeit von der Abweichung des Mittels von der Theorie (in % C) aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Mikrowerte im allgemeinen höher als die Halbmikrowerte sind. Die Anwendung des Tests nach Student[2] ergab, daß das Halbmikroverfahren richtigere Werte als das Mikroverfahren liefert, vorausgesetzt, daß andere Einflüsse außer der Einwaagengröße nicht vorhanden sind. Aus den weiteren Untersuchungen ergab sich, daß außer der Einwaagengröße noch die Behandlung der Absorptionsröhren vor dem Auswägen für die Richtigkeit und Genauigkeit der C- und H-Werte Bedeutung besitzt. Die anderen Faktoren haben keinen so großen Einfluß. Aus den statistischen Ergebnissen folgern die Verfasser, daß zur C- und H-Bestimmung am günstigsten 10—15 mg-Einwaagen sind, die Absorptionsröhren sollen nicht abgewischt, sondern vor dem Auswägen nur ins Gleichgewicht mit der Umgebung gebracht werden, es sollen ein elektrischer, mechanisch zu bewegender Ofen, Quarz- oder Vycor-Verbrennungsröhren mit einer Füllung von Kupferoxyd mit Pt-Katalysator, Silberdraht oder -band und keine Stopfen verwendet werden und der Sauerstoffstrom soll unter Druck eingeleitet werden.

Den Kjeldahl-Aufschluß zur Mikrobestimmung von heterocyclischen Stickstoff führen L. M. White und Marion C. Long[3] in zugeschmolzenen Röhren bei 470° C durch. Der Aufschluß vollzieht sich dabei in einem Bruchteil der Zeit, die sonst bei heterocyclischen Verbindungen notwendig ist.

5—10 mg Substanz werden in einer starkwandigen Borosilicatglasröhre nach Carius[4] von etwa 17,5 cm Länge eingewogen. Nach Zugabe von 40 mg HgO und 1,5 ml konz. Schwefelsäure wird die Röhre zugeschmolzen. Man setzt sie in geneigter Lage auf ein geriffeltes Aluminiumgefach in einem verschweißten Stahl-

[1] Analytic. Chemistry **23**, 911 (1951). (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia 18, Pa.)

[2] Snedecor, G. W.: „Statistical Methods", 4. Aufl., S. 82, Ames, Iowa, Iowa State College Press 1946.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 363 (1951). (Western Regional Research Laboratory, Albany, Calif.)

[4] Clark, E. P.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **24**, 641 (1941).

gehäuse, das in einen Muffelofen genau paßt, dessen Temperatur kontrollierbar ist. Nach Verschluß des Gehäuses führt man es in den auf 560° C erhitzten Ofen, den man dann auf 470° einstellt. Nach etwa 15 min ist die Aufschlußtemperatur erreicht, bei der man weitere 15 min beläßt. Hiernach nimmt man das Gehäuse aus dem Ofen und kühlt es rasch mit Luftgebläse ab. Nach der Abkühlung wird die Aufschlußröhre in bekannter Weise geöffnet[1]. Der Röhreninhalt wird mit 2—3 ml Wasser verdünnt, mit 8—10 ml Wasser in einen 50 ml Becher übertragen und hierauf in den Destillationskolben gespült, in welchem sich 8 ml einer 40 g NaOH und 5 g $Na_2S_2O_3$ in 100 ml enthaltenden Lösung befinden. Man verfährt weiter wie üblich.

Die Methode liefert gut übereinstimmende N-Werte, ist jedoch, wie aus den Angaben für 4-Nitroacetanilid und Aminopyrin hervorgeht, nicht anstatt des Friedrichschen Jodwasserstoffsäure-Verfahrens anwendbar für Verbindungen, bei welchen eine Reduktion der Kjeldahl-Lösung vorangehen muß[2, 3].

Die volumetrische Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Schwefel in organischen Substanzen nach der Spiralrohrmethode entwickelten H. Wagner und F. Bühler[4] aus dem Verfahren von F. Pregl[5]. Das Prinzip der neuen Methode besteht in der Verbrennung der Substanzen in einem mit Quarzwolle als Kontakt gefüllten Quarzrohr und Absorption der Verbrennungsprodukte in einem abnehmbaren Spiralrohr. Halogen-Ion und Schwefelsäure werden argentometrisch bzw. acidimetrisch titriert.

Die Quarzwolle (etwa 600 mg) wird unvorbehandelt auf eine Länge von 200 mm an die Stelle des Verbrennungsrohres gebracht, über der sich der große Ofen befindet, dessen letztes Stück zur Erzielung eines Wärmeabfalls nicht isoliert ist. Es ist dabei zu beachten, daß bei Verbrennung S- und J-haltiger Verbindungen die Temperatur in Höhe des Schliffes oberhalb 400° C bleibt, damit keine vorzeitige Kondensation von Jod und Schwefelsäure erfolgt. Die Strömungsgeschwindigkeit (mit dem Gerät von A. Friedrich[6] gemessen) soll 4—8 ml/min, bei Einwaagen über 8 mg nicht mehr als 5 ml/min betragen. Das Absorptionsrohr hat die gleiche Form wie das Preglsche Modell, ist aber kleiner. Seine Länge beträgt 310 mm, der äußere Durchmesser 9 mm. Auf 190 mm Spiralrohrlänge besitzt es 50 Windungen. Absorptionsmittel ist eine Mischung von 3 ml Perhydrol mit 7 ml Wasser. — Die *Halogenbestimmung* erfolgt mit Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator in gegen Bromthymolblau neutralisierter Lösung. Man bemißt die Einwaage zweckmäßig so, daß 3—6 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung bei der Titration verbraucht werden, da dann der Umschlagspunkt bis auf einen halben Tropfen genau festzustellen ist. Bei ungenügendem Halogengehalt kann man vor der Titration eine bekannte Menge festes KCl zusetzen. Das Spiralrohr wird nach durchgeführter Verbrennung zuerst mit 2 ml Wasser, dann mit 2 ml Aceton und nochmals mit 2 ml Wasser

---

[1] White, L. M., u. G. E. Secor: Analytic. Chemistry **22**, 1047 (1950); vgl. diese Z. **134**, 377 (1951/52).

[2] Siehe Fußn. 4 auf Seite 450.

[3] Friedrich, A., E. Kühaas u. R. Schnürch: Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933); vgl. diese Z. **100**, 427 (1935); Secor, G. E., M. C. Long, M. D. Kilpatrick u. L. M. White: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **33**, 872 (1950).

[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 641 (1951) (Universität Wien).

[5] Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., neubearbeitet von H. Roth, Springer-Verlag, Wien 1947.

[6] „Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse". Leipzig u. Wien: Franz Deuticke 1933.

durchgespült und die untere Schliffhülse mit Wasser abgespritzt. Man neutralisiert nach Zugabe von 1 Tropfen Bromthymolblaulösung mit 0,1 n KOH-Lösung bis Hellblau und titriert mit 0,01 n H_2SO_4-Lösung bis auf 1 Tropfen vor Verschwinden der Blaufärbung zurück. Die Halogen-Titration erfolgt dann im Dunkelraum mit einer Tageslichtlampe als Beleuchtung. Nach Zufügen von 3 Mikrotropfen Dichlorfluoresceinlösung[1] wird mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung bis zum Farbumschlag nach Orangebraun titriert. Im Falle des Übertitrierens titriert man mit 0,01 NaCl-Lösung zurück. — Für *schwefelhaltige*, stickstofffreie Substanzen verwendet man neutrale H_2O_2-Lösung als Absorptionsflüssigkeit und bestimmt den Schwefel durch Titration der entstandenen Schwefelsäure mit 0,01 n KOH-Lösung unter Verwendung eines Mischindicators aus Methylrot und Methylenblau. Der Durchschnittsfehler beträgt 0,10% absolut. *Substanzen, die Chlor (bzw. Brom) und Schwefel enthalten*, werden wie beschrieben verbrannt, die Absorptionslösung aber nur mit destilliertem Wasser herausgespült. Die H_2O_2-Lösung muß neutral sein. Man titriert mit 0,01 KOH-Lösung nach Zusatz von 1 Tropfen Mischindicator die Summe Chlorwasserstoff + Schwefelsäure, dampft auf 2—4 ml ein, versetzt mit 2 ml Aceton und titriert wie angegeben mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung das Halogen allein. Der Schwefelgehalt ergibt sich aus der Differenz. — In Substanzen, die nur Chlor allein neben C, H und O enthalten, kann der Chlorgehalt auch acidimetrisch statt argentometrisch bestimmt werden. H. Freytag.

Die Mikrobestimmung von Brom in organischen Substanzen führt G. Kainz[2] ebenso wie die entsprechende Jodbestimmung[3] im Anschluß an den Kaliumaufschluß aus. Bei diesem Aufschluß entstehen stets wasserlösliche ungesättigte Krackverbindungen, darunter Dikaliumacetylenid K_2C_2, die die folgende Bromidtitration stören. Sie lassen sich aber durch kurzes Kochen der neutralisierten Lösung entfernen. Gewisse Glassorten nehmen während des Kaliumaufschlusses Kaliumbromid auf und halten es sehr fest. Um das Bromid in Lösung zu bekommen, erhitzt man das Aufschlußröhrchen in einer sauren Lösung im Zersetzungsgefäß. Für die Bromtitration wird wegen des günstigen Umrechnungsfaktors das Verfahren von I. M. Kolthoff und H. Yutzy[4] angewendet, das auf der Oxydation des Bromids zu Bromat beruht. Das Verfahren hat den Vorteil, daß anwesendes Chlorid nicht stört.

Ausführung der Bestimmung: Man schließt 3—4 mg der Substanz wie üblich (siehe I. Mitteilung[3]) mit Kalium auf, dann wird das Aufschlußröhrchen geöffnet und in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kölbchen allmählich mit 1,5 ml Methanol, anschließend überdies mit 0,5 ml H_2O in Berührung gebracht. Nach Zusatz von weiteren 2 ml H_2O und Wegkochen des Alkohols wird mit 15 ml H_2O verdünnt, wenig Phenolphthalein zugefügt und mit Salzsäure (1 : 1) neutralisiert. Durch kurzes Kochen entfernt man nun die ungesättigten Verbindungen. Die wieder gekühlte Lösung wird weiter mit 5 ml Pufferlösung (20 g NaH_2PO_4 in 100 ml H_2O) und mit 5 ml 1 n Hypochloritlösung, nach Erhitzen zum Sieden auch mit 5 ml Formiatlösung versetzt. Eine bei der Oxydation nicht selten sich einstellende

[1] Vgl. I. M. Kolthoff, W. M. Lauer u. C. I. Sunde: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3273 (1929); vgl. diese Z. **82**, 376 (1930). — Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 0,1 g Indicator in 60 ml Alkohol, versetzt mit 2,5 ml 0,1 n NaOH-Lösung und füllt auf 100 ml auf.

[2] Mikrochemie (Wien) **38**, 124 (1951). (II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.)

[3] Kainz, G.: Mikrochemie **35**, 466 (1950); vgl. diese Z. **134**, 378 (1952).

[4] Kolthoff, I. M., u. H. Yutzy: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 75 (1937); vgl. diese Z. **113**, 452 (1938).

gelbliche Verfärbung der Lösung stört nicht. Man filtriert noch heiß über ein Seesandfilter in einen 200 ml-ERLENMEYER-Kolben mit Maßeinteilung (Filtrat etwa 30 ml), wäscht das Aufschlußkölbchen nach Vorschrift mit kochendem H_2O nach, verdünnt auf 100 ml und setzt KJ zu. Vielleicht über der Oxydationslösung liegendes Chlor, das auch eine Jodausscheidung veranlassen kann, entfernt man nach dem Formiatzusatze durch mehrmaliges Blasen in den Kolben z. B. mit Handgebläse. Nach Zusatz von 10—15 ml Salzsäure (1 : 1) ausgeschiedenes Jod wird mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Eine schwache Nachbläuung stellt sich bei verschlossenem Gefäße erst nach 10—15 min ein. 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,133 mg Brom. Dauer der Bestimmung etwa 35 min, Genauigkeit $\pm$ 0,05%. Brauchbare Werte werden noch mit 1 mg Einwaage erhalten. A. HERRMANN.

Die volumetrische Mikrobestimmung von Schwefel in N-haltigen organischen Substanzen wurde von W. PADOWETZ[1] mit der bereits beschriebenen modifizierten PREGLschen Verbrennungsapparatur[2] ausgeführt. Absorptionsmittel war eine etwa 3%ige H_2O_2-Lösung. Das benutzte Perhydrol muß frei von H_2SO_4 und anderen Zusätzen sein. Die Absorptionslösung wird mit 2 ml Wasser aus dem Spiralrohr in eine Porzellankasserolle gespült, wo sie kurz zum Sieden erhitzt wird. Hierauf fällt man sofort tropfenweise mit 2 ml einer gestellten 0,005 n $BaCl_2$-Lösung. Ihr Volum mißt man mit einer PREGLschen Auswaschpipette. Der $BaCl_2$-Überschuß soll etwa 6 mg betragen, da der Umschlagspunkt bei der argentometrischen Titration am besten bei einem Verbrauch von 4—6 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung zu beobachten ist. Daher ist die Einwaage einem S-Gehalt von 0,7—0,9 mg entsprechend zu wählen. Nach Fällung wird eingedampft, das Salzgemisch mit 1 ml Wasser aufgenommen (wodurch das in Salzsäure schwer lösliche $BaCl_2$ in Lösung geht) und mit 1 ml 2 n Salzsäure versetzt. Auf dem Wasserbade wird abgeraucht, der ganze Vorgang 3mal wiederholt. Das quantitative Abrauchen der Salzsäure gelingt nach 2maliger Aufnahme des Rückstandes nach dem Abrauchen mit je 2 ml Wasser. Schließlich nimmt man mit 3 ml Wasser auf und kocht zur $BaCl_2$-Auflösung. Zur Vermeidung der Störung der argentometrischen Titration durch die Ba^{2+}-Ionen (Koagulation des $AgCl$[3]) fällt man sie mit K_2SO_4. Hierauf erfolgt die Titration mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung und Dichlorfluorescein als Indicator[3]. Aus 50 Analysen beträgt der durchschnittliche Fehler 0,11% absolut. Abweichungen über $\pm$ 0,2% sind sehr selten.

Die Schwefelbestimmungsmethode nach W. ZIMMERMANN[4] wurde von W. KIRSTEN und C. CARSTENS[5] überprüft, da viele Bestimmungen mit Toluolsulfochlorid als Testsubstanz zu niedrige und stark streuende Werte ergeben hatten. Nach einiger Übung lassen sich die Werte zwar etwas verbessern, sie bleiben aber unbefriedigend. Verwendet man die von ZIMMERMANN vorgeschlagene Änderung seiner Methode[6], so erhält man nach Feststellungen der Verfasser wohl besser stimmende Resultate, ihre Streuung ist aber so groß wie früher. Die Werte schwankten z. B. bei Toluolsulfochlorid zwischen 16,0 und 17,5% (ber. 16,8%) und bei Thioharnstoff zwischen 40 und 44% (ber. 42,1%). Der Destillations- und Titrationsteil der ursprünglichen

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 648 (1951) (Universität Wien.)

[2] H. WAGNER u. F. BÜHLER, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 641 (1951). (Vgl. diese Z. **135**, 451 (1952.)

[3] J. M. KOLTHOFF: „Die Maßanalyse", 2. Teil, S. 206. Berlin 1927.

[4] Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946).

[5] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 272 (1951). (Medicinsk-Kemiska Institutionen, Universitetet, Uppsala [Schweden].)

[6] Mikrochem. **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951).

Zimmermannschen Methode ergab bei Überprüfung mit einem Sulfidstandard keine Fehlresultate, so daß der Fehler der Schwefelbestimmung beim Aufschluß zu suchen ist. Das neue Titrationsverfahren von Zimmermann liefert zu hohe Werte, durch welche der aufschlußbedingte Fehler ungefähr aufgehoben wird. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß man nach der Methode von Zimmermann bei Schwefelgehalten von etwa 40% bei Anwendung der ursprünglichen Arbeitsweise mit Analysenfehlern bis zu 4%, bei Anwendung der neuen Vorschrift mit Fehlern von etwa 2% zu rechnen hat. Der mittlere Fehler wird absolut genommen kleiner, je weniger Schwefel die Substanz enthält. H. Freytag.

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen beschreiben R. N. Boos und J. B. Conn[1]. Die Substanz wird durch Schmelzen mit Natriumcarbonat mineralisiert, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst und das Phosphat amperometrisch nach I. M. Kolthoff und G. Cohn[2] mit Uranylacetat titriert.

Man mischt die Probe in einem 5 ml fassenden Platintiegel mit etwa 100 mg Natriumcarbonat und schmelzt bis zur Zerstörung der organischen Substanz. Dann kühlt man ab, fügt 1 ml Wasser und 1 Tropfen Bromkresolgrün (0,04%ige Lösung) zu, löst den Schmelzkuchen am Dampfbad, neutralisiert mit 5 n Salzsäure auf Blaßgrün, verdünnt auf 5 ml, gießt die Lösung in die Titrationszelle, spült zweimal mit je 1 ml Wasser nach und fügt 0,5 ml 0,1 n Essigsäure, 0,5 ml 2 m KCl-Lösung, 2 ml 95%iges Äthanol und einige Kriställchen von Kaliumuranylphosphat zu (um die Lösung mit dem Reaktionsprodukt zu sättigen). Dann leitet man 5 min Stickstoff durch die Lösung und titriert mit 0,1 m Uranylacetatlösung bei einer Spannung von —0,6 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode und einer Galvanometerempfindlichkeit von 5 μA für 0,005 m Phosphatlösung oder von 2 μA für 0,0005 m Phosphatlösung. Die Uranylacetatlösung stellt man ähnlich gegen eine 0,001 m Kaliumdihydrophosphatlösung. R. Lang.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung des Phosphors in organischen Phosphaten können nach W. R. Simmons und J. H. Robertson[3] die Lösungen dienen, die man bei den von ihnen früher[4] angegebenen Aufschlußverfahren mit Jodwasserstoffsäure oder durch katalytische Oxydation erhält. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den durch alkalimetrische Titration des ausgefällten Ammoniumphosphormolybdates erhaltenen Zahlen gut überein. Zur colorimetrischen Phosphatbestimmung wird die Phosphorvanadomolybdänsäuremethode benutzt.

W. Geilmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Zum Nachweis von Polamidon, Dolantin und Morphin nebeneinander im Urin von Rauschgiftsüchtigen beschreibt E. Vidic[5] ein zuverlässiges Verfahren. Die Deckertsche Methode[6] ist dazu wegen ihrer Einfachheit, besonders bei Reihenuntersuchungen, unentbehrlich. Fällt sie negativ aus, kann dies als beweisend

[1] Analytic. Chemistry **23**, 674 (1951). (Research Laboratories, Merck & Co, Inc., Rahway, N. J.)

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 412 (1942); vgl. diese Z. **129**, 290 (1949).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1177 (1950). (University of Tennessee, Knoxville, Tenn.)

[4] Simmons, W. R., u. J. H. Robertson: Analytic. Chemistry **22**, 294 (1950); vgl. diese Z. **132**, 298 (1951).

[5] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **212**, 339 (1951).

[6] W. Deckert, diese Z. **112**, 241 (1938).

angesehen werden. Bei positivem Ausfall muß der Befund nach PANSE[1] oder AUTENRIETH[2] bestätigt werden. Polamidon wird von Ammoniummolybdatlösung in 5 min quantitativ gefällt, ohne daß Morphin mitgerissen wird. Bei höherem Gehalt ist es notwendig, die Ammoniummolybdatlösung zu vermehren. Im Filtrat kann Morphin durch Ammoniumvanadat-Reagens als sehr feine, sich kaum absetzende Trübung nachgewiesen werden. Der Äthylacetatauszug wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in 0,25 ml Wasser unter Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst und 1 Tropfen 10%ige Molybdatlösung zugesetzt. 30 μg Polamidon sind noch gut erkennbar. Dolantin läßt sich nicht mit derselben Empfindlichkeit nachweisen. Die Grenze liegt bei 60 μg. In Gegenwart von Bromkresolgrün kann bei p_H 5,6 das Polamidon durch Benzol extrahiert werden. Die Menge des extrahierten Farbstoffes ist dem Polamidongehalt proportional. Dolantin kann auf dieselbe Weise bestimmt werden. Opiate und eine Reihe von Abkömmlingen stören, wenn die Konzentration größer als 100—250 μg pro 10 ml ist. Diese Basen können auch den Benzolauszügen mit sehr verdünnter Salzsäure entzogen und im Verdampfungsrückstand durch Zusatz von Pikrin- oder Styphninsäure identifiziert werden. Dolantin gibt Kristalle mit Pikrinsäure, desgleichen mit Styphnin- und Pikrolonsäure, während Polamidon nur amorphe Fällungen gibt. Chinin stört, es kann durch die Bromreaktion unterschieden werden (Erythrochinin-Reaktion). Zum Mikronachweis von Polamidon eignet sich besonders saures Quecksilberchlorid. Es entstehen typische Krystalle. Die Einzelheiten über Durchführung der ganzen Untersuchung sind im Original einzusehen[3].

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Piperidinmengen eignet sich nach B. E. W. NORDENSTRÖM[4] die Reaktion mit Natrium-β-naphthochinon-4-sulfonat in alkalischer Lösung, wobei je nach der Piperidin- und Reagenskonzentration eine orange oder leuchtend rote Farbe entsteht. Als praktisch erwies sich eine 0,04%ige Reagenslösung in 80%igem Äthanol, wobei die Eichkurve nicht ganz dem BEERschen Gesetz gehorcht. Man nimmt z. B. 2,5 ml Reagenslösung, 0,2 ml gesättigte Natriumboratlösung (p_H 9,6) 0,5 ml der Piperidinlösung, die 0,02—0,16 mg enthalten kann, und dest. Wasser ad 4 ml. Die Farbentwicklung ist nach 3—20 min beendet. Die Farbintensität bleibt sehr lange konstant, ihre Messung erfolgt in einem photoelektrischen Colorimeter. Von Harnen können Ätherextrakte verwendet werden.

K. HINSBERG.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Acridin[5] und Rivanol in biologischen Objekten wendet A. K. KOSTJAKOVA[6] die Fluorescenzmethode an. Die Fluorescenz der wäßrigen Lösungen beider Verbindungen ist stark abhängig von dem p_H-Wert der Lösung. So fluorescieren Acridinlösungen bei $p_H < 6$ schwach gelbgrün, Rivanollösungen stark grüngelb, während bei $p_H > 7$ Acridinlösungen eine grell grüngelbe und Rivanollösungen eine schwach gelbgrüne Fluorescenz besitzen. Demnach fluorescieren Acridin-Ionen grün und Rivanol-Ionen gelb, während die nichtdissoziierten Moleküle der Basen eine gelbe bzw. grüne Fluorescenz zeigen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt bei der Bestimmung von Acridin im alkalischen Medium ($p_H = 13$) $1{,}10^{-9}$ g/ml und von Rivanol im sauren Medium

[1] F. PANSE, Mschr. Psychiatr. **84**, 151 (1931/32).

[2] AUTENRIETH-BAUER, Die Auffindung der Gifte, S. 144 (1943).

[3] Vgl. auch E. VIDIC, diese Z. **135**, 81 (1952).

[4] Acta pharmacol. (København.) **7**, 281 (1951).

[5] Die im Original verwendete Bezeichnung Akrichin wurde hier mit Acridin übersetzt.

[6] Ž. Anal. Chim. **6**, 251 (1951) [Russisch].

($p_H = 1{,}0$) $1{,}10^{-10}$ g/ml. — Zur Herstellung von Chromatogrammen werden gleichzeitig 2 Adsorbenten verwendet: Wattetampon und unter der Watte liegendes trockenes Bariumsulfatpulver. Beim Filtrieren der wäßrigen Acridinlösung durch die mit dem Adsorbenten gefüllte Kolonne werden zwei scharf umrissene Zonen gebildet. Hierbei werden Acridin-Ionen durch die Wattefasern adsorbiert und fluorescieren grün, während die neutralen Moleküle durch Bariumsulfat adsorbiert werden und gelb fluorescieren. Beide Schichten fluorescieren nach Benetzung der Kolonne mit verdünnter Schwefelsäure grün, nach Benetzung mit Lauge gelb. — Zur *Untersuchung von Urin* wird eine Probe von 5 ml mit 1 ml 1 n Lauge versetzt und wiederholt mit 5 ml Chloroform geschüttelt. Die Auszüge werden mit alkalischem Wasser gewaschen und danach mit angesäuertem Wasser behandelt. Der saure wäßrige Auszug wird geteilt und eine Probe mit Alkali versetzt und im UV-Licht betrachtet. In Gegenwart von Acridin fluoresciert die saure Lösung schwach gelbgrün, die alkalische Lösung grell grüngelb. In Gegenwart von Rivanol ist die Fluorescenz umgekehrt. Es wurde festgestellt, daß beide Verbindungen aus wäßrigen, Chloroform- und Ätherlösungen von Filterpapier adsorbiert werden und das Papier danach stark fluoresciert. Alkoholische Lösungen werden nicht adsorbiert. Durch die Fluorescenzanalyse des Harnes kann leicht unterschieden werden zwischen der Gelbsucht, hervorgerufen durch Gallenpigmente, und derjenigen, verursacht durch Einnahme von Acridin. Gallenpigmente werden durch Chloroform nicht extrahiert. Die Fluorescenzmethode kann auch zur Feststellung von Acridin und Rivanol in *toxikologischem Material*, wie in inneren Organen der Leiche, angewandt werden. — Durch Vergleich der Intensität der Fluorescenz kann die Methode auch für quantitative Bestimmungen benutzt werden. Bei Verwendung von reinen Lösungen können 100%ige Bestimmungen erreicht werden. Bei der quantitativen Bestimmung von Acridin im Harn wurden nur 75—79% des eingeführten Acridins festgestellt. Der Verlust von 21—25% ist entweder auf eine Adsorption von Acridin durch den Harn oder auf eine Auslöschung der Fluorescenz durch Substanzen, die ebenfalls durch Chloroform extrahiert werden, zurückzuführen. Bei der quantitativen Bestimmung von Acridin in Organen der Leiche wurden nur 30—40% der eingeführten Substanz ermittelt. Die auffallend niedrigen Werte sind bedingt: 1. durch eine Adsorption von Acridin durch das Gewebe des Organismus und 2. durch die leichte Löslichkeit der Verbindung im Fett des Organismus. A. Trofimow.

Für die colometrische Bestimmung natürlicher Östrogene in pharmazeutischen Spezialitäten verwenden C. Heusghem und M. Vliers[1] die Reduktion von Phosphormolybdän-Wolframsäure nach Folin in sodaalkalischer Lösung. Man erfaßt sowohl Östron wie Östradiol. Wäßrige Lösungen werden nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt, alkoholische Lösungen eingedampft. Bei Dragées usw., die viel Ballastsubstanz enthalten, müssen die Östrogene durch Äther extrahiert werden. Ölige Lösungen und Salben werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 5 n Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge werden nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen. Liegen die Östrogene als Ester vor, muß eine Verseifung vorausgehen. In ähnlicher Weise lassen sich auch auf Grund ihrer phenolischen Eigenschaften synthetische Östrogene bestimmen. Östron und Östradiol können mit Girards Reagens T voneinander getrennt werden, wenn die mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Lösung ½ Std mit dem Reagens am Rückflußkühler gekocht wird. Nach dem Abkühlen in Eis und Extraktion mit Äther ist das Östradiol in der ätherischen Lösung zu finden. K. Hinsberg.

[1] J. Pharmacie Belg. N. S. 5, 276 (1950).

Über eine polarographische Bestimmung der natürlich vorkommenden Östrogene nach Überführung in die entsprechenden Nitrosophenole berichtet C. Heusghem[1]. Zur Durchführung werden 50 μg — 250 μg Östron in alkoholischer Lösung im Vakuum eingedampft; man fügt zu dem Rückstand 0,2 ml eines Nitriergemisches aus 5 ml Essigsäure, 1 ml Schwefelsäure und 0,5 ml Salpetersäure und läßt im Thermostaten bei 35° für die Dauer von 30 min einwirken. Dann wird mit 3 ml Wasser verdünnt und 1,5 ml einer 20%igen Kalilauge zugegeben. Die von Sauerstoff (Verdrängung durch Stickstoff) befreiten Lösungen werden zwischen — 0,3 und — 1,05 Volt polarographisch gemessen. Nitriergemisch, Reaktionszeit und Einwirkungstemperatur werden kritisch untersucht. Die Bestimmung eignet sich für Mengen von 350 μg bei Östron und Östradiol und von 500 μg für Östriol. Die Empfindlichkeit der Reaktion erlaubt eine Menge von 5 μg bis 20 μg eines natürlich vorkommenden Östrogens genau zu bestimmen. E. Baertich.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung anorganischer Stoffe in biologischem Material. M. F. Harrison[2], untersuchte *den Einfluß der Temperatur auf die Störung der Natriumbestimmung durch Kalium*, nachdem sich bei der Analyse von *Leberextrakt* unwahrscheinlich hohe Natriumwerte ergeben hatten, wenn die Fällung mit Zinkuranylacetat bei 0° oder darunter erfolgt war. Mit wäßrigen Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei einem Verhältnis von Na : K = 1 : 3, wie es in der Leber vorliegt, sowie mit Leberextrakt wurde folgendes gefunden: Oberhalb + 4—6° wird nur Natrium gefällt und zwar quantitativ bis 18° in 30 min. Unterhalb 4—6° scheidet sich in stark ansteigendem Maße Kaliumzinkuranylacetat mit ab, und zwar vom gesamten vorhandenen Kalium bei 0° 30—40%, bei —4° in 1 Std 48—70%, in 18 Std 70—80%. Die Natriumfällung sollte daher stets oberhalb 4—6° vorgenommen werden. F. Neumann.

A. A. Scalamandre und A. H. Guerrero[3] beschreiben eine *Schnellmethode zur Bestimmung der Sulfate im Harn*, welche auf der Titration der mit Essigsäure auf $p_H < 4$ angesäuerten Probe mit 0,1 n $BaCl_2$-Lösung unter Verwendung von Tetraoxychinon oder Natriumrhodizonat als Tüpfelindicator beruht. Man erhält ebenso genaue Werte wie bei der gravimetrischen Bestimmung als Bariumsulfat. Der Indicator wird in Form einer 1‰igen wäßrigen Lösung angewandt, von der man 1—2 Tropfen auf Filtrierpapier bringt. E. Baertich.

V. Franco und B. Klein[4] beschreiben in Anlehnung an die Methode von Saifer u. Kornblum[5] eine *Mikromethode zur direkten titrimetrischen Bestimmung der Chloride in Serumfiltraten oder im Liquor*. Nach der Eiweißfällung nach Somogyi titriert man unmittelbar mit 0,02 n $AgNO_3$-Lösung nach Zusatz von Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator. Man vermischt z. B. 7 ml 0,086 n $Ba(OH)_2$-Lösung mit 1 ml klarem Serum und 2 ml 5%iger Zinksulfatlösung. Die beiden Lösungen müssen gegeneinander eingestellt sein. Die Mischung wird gut geschüttelt, zentrifugiert und 2 ml des Filtrats werden mit 1 Tropfen Dichlorfluorescein-Lösung versetzt und mit 0,02 n $AgNO_3$-Lösung titriert, bis die Lösung einen rosa Farbton annimmt. Vom Liquor nimmt man 0,5 ml, setzt 3,5 ml verdünnte $Ba(OH)_2$- und 1 ml Zinksulfatlösung zu und verfährt wie oben. Diese Modifikation ist eingeführt

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1114 (1949).
[2] Biochemic. J. **48**, 283 (1951).
[3] An. Asoc. Quim. Argent. **39**, 28 (1951).
[4] J. Labor. a. Clin. Med. **37**, 950 (1951).
[5] J. of Biol. Chem. **112**, 117 (1935); vgl. diese Z. **112**, 157 (1938).

worden, weil sich nach der Originalmethode nach Enteiweißungen mit Alkohol-Äther bis zu 11% Verluste von Chlor einstellen. Eine mehrmalige Extraktion des Niederschlages ist aber umständlich und zeitraubend. Bei Enteiweißungen nach SOMOGYI werden 101,2% von zugesetztem NaCl wiedergefunden, während man in reinen Lösungen 98,2% der theoretischen Menge findet. K. HINSBERG.

Die Bestimmung des eiweißgebundenen Jods nach der Methode von S. B. BARKER[1] beruht auf der Destillation des mit Chromsäure freigesetzten Jods in eine Vorlage und colorimetrischer Bestimmung im Destillat auf Grund der Katalyse der Cer(IV)-sulfat-Arsenigsäurereaktion. Die bei diesem Verfahren auftretenden Fehler konnten F. NESH und W. C. PEACOCK[2] vermindern, indem sie dem aufgelösten Eiweißniederschlag kurz vor der Digestion mit Chromsäure trägerfreies radioaktives Jod zusetzten und durch γ-Strahlenmessung die bei der Destillation wiedererhaltene Jodmenge feststellten. Durch Anbringen entsprechender Korrekturen an den Ergebnissen der colorimetrischen Bestimmungen verminderte sich der mittlere Fehler von 14,3% auf 5,9% bei einem Gesamt-Jodgehalt von etwa 3 μg%. W. HERR.

Zur klinischen Bestimmung des eiweißgebundenen Jods verwenden S. B. BARKER, M. J. HUMPHREY und M. H. SOLEY[3] das Verfahren der Entfärbung von Cer(IV)-ammoniumsulfat mit Natriumarsenit durch Jod-Ionen[4] nach Veraschug des Eiweißniederschlages. Das Plasmaeiweiß wird durch Zinksulfat-Natronlauge gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, dann in Gegenwart von Soda bei 95° getrocknet und bei 600 $\pm$ 25° verascht. Den Rückstand löst man in 2 n Salzsäure und 2 ml 7 n Schwefelsäure unter Verreiben mit einem Glasstab und setzt zu einer Probe 0,04 μg Jod zu. In einem Colorimetertrog werden nun die Ansätze bei 39 $\pm$ 0,1° mit 0,02 n Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung und mit 0,1 n Natriumarsenitlösung versetzt und die Entfärbung wird alle 30 sec kontrolliert. Man benutzt das blaue Filter Nr. 42 des KLETT-SUMMERSON-Colorimeters. Ist t_1 die Entfärbungszeit der Probe, t_2 die Entfärbungszeit der Probe mit Jodzusatz, so ist der Jodgehalt in μg der Probe $= \frac{0{,}04 \cdot t_2}{t_2 - t_1}$. Es ist selbstverständlich, daß die Reagenzien und Glassachen besonders gereinigt sein müssen. Das Blut von 57 Patienten wurde nach der beschriebenen und nach der Destillationsmethode untersucht und dabei eine Übereinstimmung von rund 1% gefunden. Zugesetzte Jodmengen werden quantitativ wiedergefunden. Die statistische Auswertung von 942 Resultaten zeigt eine Verteilung der Jodwerte, die einer GAUSSschen Kurve annähernd entsprechen. K. HINSBERG.

J. W. DECKER und H. S. HAYDEN[5] prüfen mit radioaktivem ^{131}J die von SALTER[6] angegebene Methode zur Bestimmung *von Jod im Blutserum*. Ihre Prüfung bezieht sich auf 4 Abschnitte der Arbeitsmethode: 1. Trennung von organisch gebundenem Jod, 2. Veraschung des organischen Materials, 3. dem Ansäuern vor der colorimetrischen Bestimmung, 4. dem Vergleich der Bestimmung des Gesamt-Jods nach SALTER und der Bestimmung des Gesamtjods aus der Summe von eiweißgebundenem und freiem Jod.

Als Ergebnis wird gefunden, daß die SALTER-Methode Sicherheit und Genauigkeit nur ergibt, wenn man das Gesamt-Jod aus der Summe der 2 Fraktionen, des anorganischen und organischen Anteils, berechnet. Der Trennungsweg der beiden

[1] J. of Biol. Chem. **173**, 715 (1948); vgl. auch diese Z. **133**, 398 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1573 (1950).
[3] J. Clin. Invest. **30**, 55 (1951).
[4] Vgl. diese Z. **133**, 398 (1951).
[5] Analytic. Chemistry **23**, 798 (1951). (Harper Hospital, Detroit, Mich.)
[6] W. T. SALTER and A. W. MAC JOHNSTON, J. Chim. Endicrinol. **8**, 911 (1948).

Anteile (Eiweißserum wird mit Essigsäure bei p_H 6 ausgefällt), wird mit Hilfe des Radio-Tracer als einwandfrei aufgezeigt. Der Durchschnitt des wiedergefundenen Jods liegt bei 100,1%. Die alkalische Veraschung bringt keine Jodverluste, es werden im Durchschnitt 99,8% wiedergefunden. Wird nach der Veraschung zur Vorbereitung für die colorimetrische Bestimmung des Jods mit H_2SO_4 angesäuert, so treten hier bei der Feststellung des Gesamt-Jods große Fehler auf. Es werden dann im Durchschnitt nur 83,2% wiedergefunden. Die angegebene, modifizierte Methode umgeht die letztgenannte Fehlerquelle. Die radioaktiven Messungen wurden nach der üblichen Weise, Fixieren der festen Substanzproben in kleinen Metallschälchen unter dem Zählrohr, vorgenommen. W. Herr.

Die Bestimmung des Serumeisens nach intravenöser Injektion eines Eisenkohlenhydratkomplexes wird von B. T. D. van Porat[1] näher untersucht. Es handelte sich um ein in den nordischen Ländern hergestelltes Präparat, das unter dem Namen Astrafer oder Ferrigen im Handel ist. Die bekannten Methoden zur Eisenbestimmung werden nur unwesentlich modifiziert, in der Hautsache wird mehr und stärkere Salzsäure dem Serum zugesetzt und 1 Std bei 37° die vollständige Abspaltung des Eisens aus seinen Komplexverbindungen abgewartet. Dann wird mit 40%iger Trichloressigsäure enteiweißt und ein aliquoter Anteil des Filtrates (1,5 ml) mit 0,5 ml o-Phenanthrolin und 0,05 ml 10%iger Natriumsulfitlösung zur Reduktion versetzt. Man stellt durch Zusatz von Ammoniak und Eisessig auf p_H 3—3,5 ein und mißt die Farbe nach 15 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50. Es ist wichtig, die Blutproben mit polierten V2A-Stahlnadeln zu entnehmen. Als Leerwert wird im Mittel eine Extinktion von 0,10, nie mehr als 0,15 gemessen. Der Fehler beträgt bei Standardlösungen etwa $\pm$ 4,8 μg%. Bei einer Doppelbestimmung wird mit $\pm$ 4,43 μg% gerechnet. Bei Zusatzversuchen fand sich zwischen der zugesetzten Menge und der wiedergefundenen Menge eine vollkommene Übereinstimmung. Das injizierte Eisen findet sich nur im Serum wieder. Man arbeitet am besten mit 0,1 ml, die mit Salzlösung auf 3 ml verdünnt werden.

Zur Mikrobestimmung von Plasmaeisen verwendet O. E. Budtz-Olsen[2] Heparinplasma, von welchem 0,25 bzw. 0,50 ml mit Wasser auf 2 ml aufgefüllt werden. Nach Zusatz von 0,2 ml 50%iger Trichloressigsäure wird zentrifugiert und 4 Proben werden mit folgenden Millilitermengen angesetzt:

Nr.	1	2	3	4
Wasser	1	0,75	0,5	—
Eisenstandard-Lösung	—	0,25	0,5	—
Plasmafiltrat	—	—	—	1,1
50%ige Trichloressigsäure	0,1	0,1	0,1	—
0,05%ige o-Toluidinchloridlösung	5	5	5	5
Säure-Peroxydlösung	0,1	0,1	0,1	0,1

Alle Gläser werden 10 min im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei sich ein goldbrauner Ton entwickelt, der bei 400—465 mμ photometriert wird. Im Vergleich mit den Standardproben läßt sich der Eisengehalt des Plasmas errechnen. Bis zu 1 μg ist der Eisengehalt proportional der Extinktion. Die Reaktion ist sehr spezifisch, aber Oxalat hemmt selbst in kleinen Mengen. Bei Zusatzversuchen werden gute Ausbeuten erhalten und bei Erwachsenen 90—210 μg% (140 μg%) gefunden. Das Verfahren von Vannotti und Delachaux gibt ähnliche Werte, die Eiweißfällung

[1] Scand. J. Clin. a. Labor. Invest. 2, 106 (1950).
[2] J. Clin. Path. 4, 92 (1951).

bereitet aber Schwierigkeiten. Es ist selbstverständlich, daß alle Reagenzien reinst (destilliert) sein müssen, alle Glassachen werden mit der Säure-Peroxydlösung gereinigt. *Standard-Eisenlösung:* Man löst 0,7 g Mohrsches Salz in 50 ml Wasser, versetzt mit 20 ml 10%iger Schwefelsäure, oxydiert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung und verdünnt auf 1000 ml. 1 ml enthält 100 μg Eisen. Zum Gebrauch verdünnt man auf das 100fache. — *Säure-Peroxydlösung:* Man mischt gleiche Volumina von frisch destilliertem Eisessig und 3%igem Wasserstoffperoxyd. Für den Gebrauch verdünnt man 2 ml Lösung mit Wasser auf 10 ml.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Cyanoferrat(II) im Blut empfiehlt G. S. Husson[1] das folgende spektrophotometrische Verfahren: Man läßt 2 ml Serum, Urin oder Standard-$Na_4Fe(CN)_6$-Lösung (5—25 mg%ig) mit 8 ml Säuremischung (35 ml konz. Salpetersäure + 40 ml 60%ige Perchlorsäure, auf 500 ml mit Wasser verdünnt) 10—30 min unter gelegentlichem Rühren stehen, setzt dann 2 ml 20%ige Trichloressigsäure zu und zentrifugiert 15 min. Zu 5 ml Zentrifugat gibt man 1 ml Eisen(II)-sulfat-Duponallösung und mißt die blaue Farbe bei 700 mμ im Spektrophotometer. Bei Mengen von 5—20 mg%, zu Serum oder Urin zugesetzt, war der maximale Fehler $\pm$0,38%. — Eisen(II)-sulfat-Duponallösung: 1. n Schwefelsäure wird mit Eisen(II)-sulfat gesättigt. 2. 25 mg Duponal werden in 1 l Wasser gelöst. Zum Gebrauch mischt man 5 Teile Lösung 2 mit 1 Teil Lösung 1 und fügt für je 100 ml 7—10 Tropfen konz. Salzsäure zu.

Die Bestimmung von Cholesterin ist von F. F. Foldes und B. C. Wilson[2] gegenüber der Vorschrift von Schönheimer-Sperry[3] modifiziert worden. Die Autoren verwenden an Stelle der 0,4%igen wäßrigen Digitoninlösung eine 0,5%ige in 50%igem Alkohol. Sie erzielen dadurch einen feineren Niederschlag. Er klumpt nicht, läßt sich leicht auswaschen und ist vollständig löslich in Eisessig. Die Cholesterin-Stammlösung war 200 mg%ig, aus welcher Gebrauchslösungen von 25 bis 75 mg% hergestellt wurden. Die Farbmessung kann innerhalb 30—40 min nach Reagenszusatz erfolgen. Bei Verwendung des Spektrophotometers ist das Beersche Gesetz genau erfüllt, bei der Verwendung eines Photocolorimeters ergeben sich Abweichungen und es ist in diesen Fällen ratsam, nach einer Eichkurve abzulesen.

Arbeitsvorschrift: Extraktion: 5 ml Heparinplasma oder Vollblut läßt man in feinem Strahl in 75—80 ml Alkohol-Aceton 1:1 einfließen, kocht 30 sec unter Schütteln, füllt mit Alkohol-Aceton 1:1 auf 100 ml auf und filtriert durch ein fettfreies Filter. Zu 2 Tropfen 50%iger Kaliumhydroxydlösung in einem Zentrifugenglas gibt man 5 ml des Extraktes, schüttelt gründlich durch und läßt 30 min im Wasserbad bei 40° stehen. Nach dem Abkühlen wird unter Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und 1 Tropfen der Säure im Überschuß zugefügt. Dann versetzt man mit 3 ml alkoholischer Digitoninlösung, läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, zentrifugiert, dekantiert die überschüssige Flüssigkeit und bläst in das Zentrifugenglas 2 ml einer Aceton-Äthermischung 1:2 ein, um den Rückstand aufzurühren. Die Wandung des Zentrifugenglases wird mit weiteren 2 ml abgewaschen, man zentrifugiert nochmal 10 min, wäscht mit 4 ml Äther, zentrifugiert, dekantiert und entfernt dann den Äther mit einem Luftstrom. Um den Niederschlag vollständig zu trocknen, wird 30 min lang in einem Sandbad auf 110—115° erhitzt. Dann löst man in 2 ml Eisessig, erwärmt wieder im Sandbad für 2—3 min und gibt nach dem Abkühlen 4 ml einer eiskalten Lösung

[1] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **74**, 230 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1210 (1950). (Department of Anesthesia, Mercy Hospital, Pittsburgh, Pa.)

[3] R. Schoenheimer und W. M. Sperry, J. of Biol. Chem. **32**, 745 (1934).

von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure 20:1 zu. Man mißt die Farbe nach 30 bis 40 min bei 625 mμ im Spektrophotometer oder mit Filter 650 mμ im photoelektrischen Colorimeter. Gleichzeitig wird ein Leerwert festgestellt. Zur Bestimmung des freien Cholesterins werden 10 ml Extrakt sofort mit Digitoninlösung versetzt und weiter wie oben behandelt. Bei Zusatzversuchen ist die Ausbeute fast 100%ig. Die Methode ist brauchbar bei Cholesterinmengen von 50—300 mg%. Die Autoren empfehlen, um die Unzulänglichkeiten der Farbentwicklung auszuschalten, jeweils gegen Standardlösungen zu colorimetrieren, deren Konzentration möglichst ähnlich der Konzentration der zu untersuchenden Probe ist.

Die Mikrobestimmung der Phospholipoide des Plasmas läßt sich nach D. B. Zilversmit und A. K. Davis[1] durch Phosphorbestimmung im Niederschlag durchführen. *Reagenzien:* Reduktionsmittel: 30 g $NaHSO_3$ + 6 g Na_2SO_3 + 0,5 g 1 Amino-2-Naphthol-4 Sulfosäure werden in 250 ml Wasser gelöst, die Lösung wird nach 3 Std filtriert. Standardphosphatlösung enthält 4,391 g KH_2PO_4/1000 ml; 1 ml = 1 mg P. *Ausführung:* 0,2 ml Plasma + 3 ml Wasser + 3 ml 10%ige Trichloressigsäure werden vorsichtig gemischt. Dann zentrifugiert man, gießt die Lösung ab, versetzt den Niederschlag mit 1 ml 60%iger Perchlorsäure, kocht 20 bis 30 min und verdünnt mit 5—6 ml Wasser. Ein Leerwert und ein Standardwert mit 0,01 mg P werden in derselben Weise verarbeitet. Zu jeder Probe gibt man 1 ml 4%ige Ammoniummolybdatlösung, nach dem Mischen 1 ml Reduktionsmittel und füllt auf 10 ml auf. Die colorimetrische Ablesung erfolgt immer nach derselben Zeit. Das anorganische Phosphat wird analog im Trichloressigsäurefiltrat bestimmt. Im Vergleich mit Alkohol-Ätherextrakten ergibt das Verfahren eine Übereinstimmung von 2—5%, Abweichungen über 7% sind selten.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Blutlipoide verwendet J. H. Bragdon[2] Extrakte, die mit Bichromatschwefelsäure oxydiert werden. Man dampft den Extrakt von 0,1—0,7 ml Blutplasma unter 60° C in Stickstoffatmosphäre ein, versetzt mit 10 ml Chromschwefelsäure (20 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Schwefelsäure (1,84) gelöst), erhitzt 30 min im kochenden Wasserbad, läßt abkühlen, verdünnt mit 12 ml Wasser und photometriert bei 580—600 mμ gegen nicht reduzierte Chromschwefelsäure. Die Eichwerte entsprechen fast der Theorie. Es wird berechnet, daß z. B. Palmitinsäure 17,6 mg Kaliumbichromat pro mg Lipoid verbraucht. Ölsäure 17,7 mg, Cholesterin 19,28, Cholesterin-Linoleat 19,06 und Lecithine, Kephaline und Shingomyeline 14,87—15,89 mg. Unter Berücksichtigung dieser Zahlen können durch Messung der Chromsulfatlösung die Lipoide berechnet werden.

Für die Bestimmung der gesamten neutralen 17-Ketosteroide im Harn gibt S.L. Tompsett[3] eine modifizierte Methode mit dem Zimmermann-Reagens an. Auch 20-Ketosteroide geben mit dem Zimmermann-Reagens eine schwache Farbe, der größte Nachteil ist aber eine unspezifische braune Reaktion, die durch unlösliche Seifen hervorgerufen wird. Diese scheiden sich bei der Extraktion mit Äther als unlösliche Schicht an der Grenze Wasser/Äther ab. Nach den Erfahrungen des Autors sind die Ergebnisse bei Extraktion mit Äther oder Toluol gleichwertig.

Reagenzien: Aldehydfreier absoluter Alkohol wird dadurch gewonnen, daß man 1 l käuflichen absoluten Alkohol mit 4 g m-Phenylendiaminhydrochlorid eine Woche im Dunklen unter gelegentlichem Schütteln stehen läßt und den Alkohol danach in einer Ganzglasapparatur abdestilliert. *2%ige Lösung von m-Dinitrobenzol in aldehydfreiem Alkohol.* Man löst 20 g umkrystallisiertes Präparat in einer 8 l fassenden

[1] J. Labor. a. Clin. Med. **35**, 155 (1950).
[2] J. of Biol. Chem. **190**, 513 (1951).
[3] J. Clin. Path. **2**, 126 (1949).

Flasche in 750 ml 95%igem Äthylalkohol, gibt so lange 2 n Natronlauge zu, bis keine Farbvertiefung mehr eintritt, kühlt die Lösung nach 5 min ab und setzt ungefähr 2½ l Wasser rasch unter Rühren zu. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit großen Mengen Wasser gewaschen und 2mal aus 120 bzw. 80 ml Alkohol umkrystallisiert. Eine Lösung gleicher Volumina 1%iger alkoholischer Lösung mit wäßriger 5 n Kalilauge darf nach 1 Std keine Farbe mehr entwickeln. Zum Gebrauch wird eine 2%ige Lösung in aldehydfreiem Alkohol hergestellt. Sie muß im Dunklen aufgehoben werden. Alle Reagenzien müssen reinste Qualität haben, alle Glassachen auf das peinlichste gesäubert werden. — *Extraktion:* Der Tagesharn wird mit 10 ml konz. Salzsäure gesammelt und davon werden 250 ml mit 25 ml konz. Salzsäure 10 min gekocht, sofort abgekühlt und in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 3mal 80 ml peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Die gesammelten Ätherfraktionen werden 2mal mit je 80 ml 10%iger Natronlauge und 2mal mit je 80 ml Wasser ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wird dann zur Trockne gebracht, der Kolben einige Minuten im Brutschrank auf 100° erhitzt. Man löst den Rückstand in 0,5 ml Eisessig, gibt 30 ml Wasser zu und überführt nach Zusatz von 1 ml 30%iger Natronlauge in einen mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder. Die wäßrige Lösung wird 3mal mit je 20 ml peroxydfreiem Äther extrahiert, indem die Ätherschicht jeweils mit einer Pipette abgesaugt wird, ohne daß das braune amorphe Material, welches auf der wäßrigen Schicht schwimmt, mitgerissen wird. Der Äther wird wieder zur Trockne gebracht, dann erhitzt man einige Minuten auf 100°, löst in 5 ml Alkohol und benutzt diese Lösung zur colorimetrischen Bestimmung. Es müssen immer 3 Ansätze gemacht werden: 1. unbekannte Probe bestehend aus 0,2 ml der alkoholischen Lösung der Harnsteroide, 0,2 ml 2%ige alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol und 0,2 ml 5 n Kalilauge. 2. Harnleerwert: 0,2 ml alkoholische Lösung der Harnsteroide, 0,2 ml aldehydfreier Alkohol, 0,2 ml 5 n Kalilauge und 3. Leerwert der Reagenzien: 0,2 ml aldehydfreier Alkohol, 0,2 ml m-Dinitrobenzol, 0,2 ml 5 n Kalilauge. Die Gläser werden in ein Wasserbad von 25° gesetzt und nach 45 min wird 10 ml 67%iger Alkohol zugesetzt. Die Absorption wird gemessen und die Menge 17-Ketosteroide einer Standard-Eichkurve entnommen. Enthält der Harn mehr als 20 mg pro Liter, müssen weitere 10 ml Alkohol oder mehr zugesetzt werden. Die Standardkurve wird mit Mengen von 0,05—0,2 mg Androsteron und 0,2 ml Alkohol angelegt. Dehydroisoandrosteron gibt identische Werte, Östron, ein phenolisches 17-Ketosteroid, wird aus den Harnextrakten durch Alkalibehandlung entfernt. Es gibt eine ähnliche Kurve, die aber 5% höher liegt. Die Resultate stimmen sehr gut (auf etwa 10% genau) mit solchen überein, die nach vollständiger Trennung mit Girard-Reagens T erhalten wurden.

W. T. Beher und O. H. Gaebler[1] beschreiben ebenfalls eine Abänderung der Zimmermannschen Reaktion[2] *zur Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide im Harn*, indem sie nach A. F. Holtorff und F. C. Koch[3] wäßrige Kalilauge zur Farbentwicklung verwenden. 150 ml Harn werden mit 22,5 ml konz. Salzsäure möglichst rasch (7 min) am Rückflußkühler hydrolysiert, rasch abgekühlt und mit Äther extrahiert. Auch andere Säuren sind anwendbar. Der Ätherextrakt wird 4mal mit 15ml 10%iger Natronlauge gewaschen, um Östrogene, Phenole usw. zu entfernen. Der Ätherextrakt wird weiter mit Wasser alkalifrei gewaschen, auf einem Dampfbad zur Trockne eingedampft und das rohe neutrale Material wieder in einer bekannten Menge Äther aufgenommen. Davon verdampft man einen Teil zur Trockne, löst in

[1] Analytic. Chemistry **23**, 118 (1951). (Eds l B. Ford Institute for Medical Research, Henry Hospital und Hayne University, Detroit, Mich.)

[2] W. Zimmermann, Z. physiol. Chem. **233**, 257 (1935).

[3] J. of Biol. Chem. **135**, 377 (1940).

0,2 ml Äthylalkohol, gibt 0,2 ml 2%iges m-Dinitrobenzol in Alkohol und 0,2 ml 5 n wäßrige Kalilauge zu. Die Gläser werden 45 min in ein genau temperiertes Wasserbad von 25° gestellt, dann mit Alkohol auf 10 ml aufgefüllt und bei 440 und 515 mμ gemessen. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung

$$\mu g \text{ in der Probe} = \frac{D^{515} - 0{,}77\ D^{440}}{0{,}00397}.$$

Das rohe Material kann auch mit Girards Reagens[1] behandelt werden. Aus dem mit Eiswasser verdünnten Reaktionsansatz können die Nichtketosteroide mit Äther extrahiert werden und sind so gesondert bestimmbar. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure bei Zimmertemperatur über Nacht gespalten, und die Ketosteroide werden dann mit Äther wieder extrahiert. Zur Prüfung der vollständigen Hydrolyse kann das Verhältnis der Extinktionen bei 515 und 440 mμ herangezogen werden, welches konstant bleiben muß. Im Harn wird durch Zusatz von Serumalbumin die Ausbeute an 17-Ketosteroiden um 10—25% vermindert. Durch Metaphosphorsäure oder Ultrafiltration lassen sich die Eiweißkörper ohne Verlust an Ketosteroiden nicht entfernen, wohl aber durch Adsorption an Kaolin. Glucose beeinflußt die Ausbeuten nicht, dagegen wird sie durch größere Mengen von Natriumglykocholat erheblich herabgesetzt.

Zur Mikrobestimmung von Adrenalin mit diazotiertem p-Nitroanilin versetzen E. Sinodinos und R. Vuillaume[2] 1 ml der wäßrigen Adrenalinlösung mit 0,1 ml 0,36%iger p-Nitroanilinlösung und 1 Tropfen 1%iger Natriumnitritlösung. Man mischt, alkalisiert mit 1 oder 2 Tropfen Natronlauge (spez. Gew. 1,33) und kann die Farbe sofort ablesen. Sie ist mehrere Stunden beständig. Die rein grünblaue Farbe erscheint mit Adrenalin, Homo-Adrenalin und Isopropyl-Adrenalin bis zu der Konzentration 10^{-7} und ist bis zu 20 μg pro Ansatz brauchbar. Noradrenalin gibt ebenfalls eine grünblaue Lösung bis zur Konzentration 10^{-6}, während Adrenalon eine graublaue Lösung bis zu 10^{-5} gibt. Von Phenolderivaten liefern Veritol graugrüne, Adrianol violette, die anderen schwach rosa Farbe. Phenylderivate, die dem Adrenalin verwandt sind, reagieren nicht oder werden schwach rosa. Die Spezifität ist also ausreichend. Reine Phenole geben meist eine braune, Resorcin eine violette Farbe. Die Empfindlichkeit kann gesteigert werden, wenn man den entstandenen Farbstoff mit 0,5 ml einer Mischung Butanol-Äther 3:17 ausschüttelt. Bei der Verarbeitung von Nebennieren verreibt man die Drüsen mit Sand und 5%iger Trichloressigsäure. In dem Filtrat kann die Reaktion unmittelbar sofort angestellt werden. Da Nebennieren auch Noradrenalin enthalten, wird dieses zum Teil mitbestimmt. Und zwar erhält man nach Angaben der Autoren die Summe des Adrenalins und 10% des Noradrenalin, wie aus Vergleichen mit der Reaktion von Denigès hervorgeht. Blut wird mit Trichloressigsäure enteiweißt, das Filtrat auf einer Säule von Aluminoxyd nach Brockmann bei p_H 8 adsorbiert und bei p_H 2—3 eluiert. Bei diesem Verfahren muß aber ein Korrekturfaktor für Verluste eingesetzt werden.

Die colorimetrische Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin kann nach U. S. von Euler und Ulla Hamberg[3] colorimetrisch durchgeführt werden, da bei der Oxydation mit Jodlösung das stark gefärbte Adrenochrom bzw. Noradrenochrom entsteht. Es zeigte sich, daß bei p_H 4 Adrenalin vollständig oxydiert wird, Adrenochrom nur zu 10%. Bei p_H 6 werden beide Basen vollständig oxydiert. Die Entfärbung des überschüssigen Jods erfolgt durch Thiosulfat mit einem möglichst geringen Überschuß. Extrakte der Milznerven, die besonders reich an Noradrenalin

[1] A. Girard und G. Sandulesco, Helv. Chim. Acta **19**, 1095 (1936).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **32**, 409 (1950).
[3] Acta physiol. scand. (Stockh.) **19**, 74 (1949).

sind, können nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure unmittelbar verwendet werden. Bei anderen Organextrakten müssen die Catecholderivate an Aluminiumoxyd adsorbiert werden. Nach Lösung in Schwefelsäure werden die Salze durch Alkohol oder Aceton gefällt und die Bestimmung erfolgt in den gereinigten Extrakten. Die Übereinstimmung mit biologischen Versuchen ist gut, auch gelingt eine getrennte Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin bei bekannten Mengen mit Hilfe einer angegebenen Gleichung mit genügender Genauigkeit. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung der Gentisinsäure in biologischem Material teilen P. Accoyer, A. Camelin und A. Richard[1] eine Farbreaktion mit, die man mit Eisenperchlorat erhält. Zur Durchführung werden etwa 5 ml Harn verwandt, die Gentisinsäure wird durch Zugabe von 0,2 ml 20 Vol/%iger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther (etwa 30—40 ml) mehrmals extrahiert. Der Äther wird nach Trocknen verdampft und der erhaltene Rückstand (ungefähr 500—600 mg), in 5 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen einer Lösung von Eisenperchlorat (1 ml Eisenperchlorat off., 100 ml Wasser und 0,1 ml Salzsäure off.) entsteht eine für lange Zeit stabile Blaufärbung, die man im Elektrophotometer gegen eine Standardlösung mißt. E. Baertich.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Pyrimidingehaltes der Desoxyribonucleinsäure von Thymus und Fischsperma benutzen A. Pircio und L. R. Cerecedo[2] eine eigene, früher mitgeteilte Methode[3], die das Cytosin erfaßt ohne von Thymin gestört zu werden, und eine Methode von G. Hunter[4], mit welcher man Thymin neben Cytosin und Uracil bestimmen kann (vgl. auch D. L. Woodhouse[5]). Die Purine können quantitativ mit Palladium(II)-chlorid gefällt und Lävulinsäure kann durch Ätherextraktion entfernt werden. — *Methode I:* 50—75 mg Nucleinsäure werden in einem kleinen Bombenrohr mit 0,5—1,0 ml Ameisensäure 2 Std auf 175° erhitzt. Der braune Rückstand wird im Vakuum über $CaCl_2$ und KOH eingedampft, dann mit wasserfreiem Äther extrahiert, um die letzten Spuren Ameisensäure zu entfernen. Der trockene Rückstand wird nach Lösung in 0,1 n Salzsäure auf p_H 1,4 eingestellt und mit 12 Tropfen 2%iger $PdCl_2$-Lösung versetzt, aufgekocht, filtriert, der Niederschlag ausgewaschen. Die Filtrate werden ebenso wie der Thyminstandard auf p_H 5,5—6,0 eingestellt, auf 50 ml aufgefüllt und ein Niederschlag abfiltriert. Man benötigt zur Cytosinbestimmung 1 ml, für Thymin 5 ml. *Methode II:* Die Hydrolyse erfolgt mit 24%iger H_2SO_4 in 25 Std bei 125°. Weitere Aufarbeitung wie oben. *Ergebnisse:* in verschiedenen Proben von Desoxyribonucleinsäure fanden sich 8,4% Thymin $\pm$ 0,4% und 5% Cytosin $\pm$ 0,7% in Übereinstimmung mit Chargaff. In einer anderen Serie wurden nach Zusatz von Guanyl- und Adenylsäure 4,25% Cytosin und 2,75% Thymin gefunden. K. Hinsberg.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Folsäure in Gegenwart von Adenin teilen A. J. Glazko und Lorette M. Wolf[6] mit, daß die von B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad, J. H. Boothe, J. H. Mowat, G. W. Waller, R. B. Angier, J. Semb, Y. Subba Row und A. de Grunigen[7] angegebene colorimetrische Folsäure-Bestimmung (Reduktion mit Zn in saurer Lösung, Diazotierung und Kupplung mit dem Reagens nach A. C. Bratton und E. K. Marshall[8] deshalb von gleichzeitig

[1] Ann. pharmac. franç. **7**, 746 (1949).
[2] Arch. of Biochem. **26**, 209 (1950).
[3] J. of Biol. Chem. **181**, 713 (1949).
[4] Biochemic. J. **30**, 745 (1936); vgl. diese Z. **131**, 74 (1950).
[5] Biochemic. J. **44**, 185 (1949); vgl. diese Z. **131**, 74 (1950).
[6] Arch. of Biochem. **21**, 241 (1949).
[7] J. of Biol. Chem. **168**, 705 (1947).
[8] J. of Biol. Chem. **128**, 537 (1939).

anwesendem Adenin (aber auch Adenosin-triphosphat und Nucleinsäure) gestört wird, weil dieses (im Gegensatz zu Guanin, Cytosin, Isocytosin, Uracil, Thymin und Thiamin) unter diesen Bedingungen ebenfalls ein orange gefärbtes Derivat liefert, dessen Absorptionsmaximum bei 505 mμ liegt. Führt man hingegen die Reduktion mit $TiCl_3$ bei Raumtemperatur statt mit Zn durch, und fällt man den $TiCl_3$-Überschuß mit Alkali, so stört Adenin nicht. Die Messung erfolgt bei 555 mμ gegen eine Blindlösung. H. Freytag.

Das Bestimmungsverfahren von Tryptophan nach J. R. Spies und D. C. Chambers[1] änderte J. R. Spies[2] ab, weil von anderer Seite gefunden wurde, daß die colorimetrischen Werte in Gegenwart von Chlor-Ionen zu hoch ausfallen. Spies schlägt deshalb vor, alle Chlor-Ionen und auch etwa vorhandene Sulfit-Ionen durch Zusatz von Silbersulfat zu entfernen, man erhält dann konstante Werte. Man versetzt 10 ml der chlorid- und bisulfithaltigen Lösung, die 50—100 μg Tryptophan enthalten soll, mit 1 g pulverisiertem Silbersulfat und schüttelt 20—30 min, bis das Silberchlorid bzw. -sulfit vollständig ausgefällt ist. Die überstehende Flüssigkeit kann unmittelbar zum Versuch genommen werden. In Zusatzversuchen zu künstlichen Aminosäurengemischen wurde die Methode erprobt. Diese Lösung enthielt 570 mg% Aminosäuren und 10 mg% Tryptophan. Zu 1 ml der nach Behandeln mit Silbersulfat unter Umständen etwas trüben Lösung gibt man 30 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd in 9 ml 21,4 n Schwefelsäure. Nachdem der Ansatz 1 Std im Dunkel bei 25° gestanden hat, setzt man 0,1 ml einer 0,04%igen $NaNO_2$-Lösung zu und bestimmt die Extinktion nach 15 min. Weitere Ansätze werden mit 0,06 und 0,08%iger $NaNO_2$-Lösung gemacht, um die optimale Konzentration festzustellen, da ein Überschuß die Farbe vermindert. Von zugesetzten Tryptophanmengen werden 98—100% wiedergefunden. Wegen der Ausführung wird im einzelnen auf die erste Mitteilung verwiesen.

Über die Reaktion von aktiviertem Glycerindichlorhydrin mit Vitamin A, die wiederholt zur Bestimmung des letzten empfohlen wurde[3], stellen R. S. Allen und S. W. Fox[4] eine eingehende Untersuchung an. Das von ihnen verwendete Präparat bestand zu 75% aus Glycerin-2,3- und 25% aus Glycerin-1,3-dichlorhydrin. Bereits A. E. Sobel und H. Werbin[5] fanden, daß man Glycerindichlorhydrin mit geringen Mengen konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, PCl_5, oder auch mit wasserfreiem Aluminium-, Zinn- oder Zinkchlorid aktivieren kann. Dies soll auch durch Destillation mit 1—5% Antimontrichlorid bei 4—10 mm Druck möglich sein. Diese Angabe wird bestätigt. Die Versuche von Allen und Fox ergaben weiter, daß die besten Aktivierungen von Glycerindichlorhydrin mit Säure erreicht werden, wenn das Reagens HCl in 0,002—0,08 molarer oder Chlorsulfonsäure in 0,008—0,1 molarer Konzentration enthält. Die optimalen Konzentrationen liegen bei 0,01 m bzw. 0,02 m. Die Farbe, die mit Vitamin A entsteht, zeigt ein ausgesprochenes Absorptionsmaximum bei 553 mμ, weitere Maxima liegen im Ultraviolett. Das Mengenverhältnis von Vitamin A-Lösung zu Reagens ist in den Grenzen von 1:9 bis 1:3 ohne Einfluß auf die maximale Farbe. Wird das Verhältnis weiter gesteigert, nimmt die Absorption bei 555 mμ ab, während die Absorption im kurzwelligen Teil des Spektrums zunimmt. Die auftretende Farbe

[1] Analytic. Chemistry **20**, 30 (1948); vgl. diese Z. **130**, 104 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1447 (1950). (Allergen Research Division, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, U.S. Department of Agriculture, Washington 25, D.C.)

[3] Vgl. z. B. diese Z. **131**, 457 (1950); **132**, 227 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1291 (1950). (Jowa State College, Ames, Jowa.)

[5] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 570 (1946).

ist in Gegenwart von Schwefelsäure ziemlich beständig, nimmt dagegen nach Destillation mit Antimontrichlorid, besonders aber in Gegenwart von Chlorsulfonsäure oder HCl rasch ab. In bezug auf allgemeine Anwendbarkeit in der Analyse übertrifft das Antimonchlorid die anderen Aktivierungsmittel. Durch Zusätze von Pyridin, n-Butylaminanilin oder Epichlorhydrin wird die Reaktion zwischen Glycerindichlorhydrin und Vitamin A verhindert, wäßrige Kalilauge, Äthylalkohol, Wasser, Dioxan haben einen geringeren störenden Einfluß. K. Hinsberg.

Die Bestimmung der Gesamtnicotinsäure im Gewebe mit Hilfe der Bromcyanreaktion wird von H. C. Goldthorpe und D. Tippit[1] erneut untersucht. Sie finden, daß die Farbentwicklung von der Reinheit der Reagenzien, der Einwirkungsdauer und vor allen Dingen von dem p_H-Wert der Lösung abhängt, welcher genau zwischen 4,9 und 5,3 eingestellt sein muß. Arbeitsvorschrift: 10 ml eines durch Pepsin verdauten Gewebes werden durch 6 ml n Natronlauge bis auf p_H 12 alkalisiert. Die Lösung wird dann 1 Std im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei Nicotinsäureamid-Diphosphorpyridinnucleotid und -Triphosphorpyridinnucleotid zu Nicotinsäure hydrolysiert werden. Es wird aber nur die oxydierte Form der Nicotinsäure bestimmt, da die reduzierte Form mit Bromcyan nicht reagiert. Nach dem Erhitzen wird das Alkali teilweise durch 5 ml n Salzsäure neutralisiert und 2 ml 10%ige Zinksulfatlösung zugesetzt, wodurch das Eiweiß gefällt wird. Nach dem Auffüllen auf 25 ml wird filtriert und 4%ige Bromcyanlösung zugesetzt, nachdem der p_H-Wert durch McIlvaines Puffer (Phosphat-Citratpuffer) auf p_H 5,2 eingestellt war. Evtl. muß durch Zugabe von Citronensäure- oder Na_2HPO_4-Lösung der richtige p_H-Bereich eingestellt werden. Man läßt 30 min im Dunkeln bei 25° stehen, kühlt dann auf 10—15° ab, gibt 14 ml einer 5%igen p-Methylaminophenollösung zu und kann nach 80 min bei 410 mμ die Extinktion im Spektrophotometer messen. Entsprechende Leerwerte müssen angesetzt werden. Bei Zusatzversuchen schwankt die Ausbeute von 98—102%. Von Nicotinsäureamid findet man im Mittel 99,7% wieder. Im Vergleich zu der biologischen Methode wird regelmäßig etwas weniger gefunden. Es wird dies so erklärt, daß das reduzierte Diphosphorpyridinnucleotid des Gewebes mit der colorimetrischen Methode nicht erfaßt wird.

Die Bestimmung von Riboflavin nach der Lumiflavinmethode wird von A. P. Jansen[2] neu beschrieben. Störende Substanzen lassen sich nach der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure vor der Oxydation mit Chloroform extrahieren. Die Umwandlung in Lumiflavin erfolgt am besten bei p_H 13—14 mit einer 200 Watt-Lampe und ist nach 60 min beendet. Das gebildete Lumiflavin wird in Chloroform bei p_H 4,5 extrahiert und die Fluorescenz mit Licht der Wellenlänge von 430—450 mμ erregt. Es wird am besten durch einen flüssigen Chininfilter und ammoniakalische Kupfersulfatlösung gefiltert. Die Fluorescenz ist bis zu 1,2 μg/ml dem Riboflavingehalt proportional. Die Auswertung erfolgt nach den üblichen Regeln. K. Hinsberg.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von den bisherigen Alkoholbestimmungsmethoden in Leichenblut ist die von Th. Friedemann und R. Klaas[3] spezifisch, aber umständlich, diejenige nach E. M. P. Widmark[4] einfach, aber unspezifisch und für altes Leichenblut nicht

[1] Analytic. Chemistry **23**, 484 (1951). (Univ. of Utah, Salt Lake City, Utah.)

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **69**, 1275 (1950).

[3] J. of Biol. Chem. **117**, 47 (1936).

[4] E. M. P. Widmark, Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung, Berlin u. Wien. 1932.

anwendbar. Deshalb hat E. Weinig[1] eine Kombination beider Methoden ausgearbeitet. Man fällt 5 g Blut in einem Rundkolben von 300—500 ml mit eingeschliffenem Destillationsaufsatz mit 5 ml Natriumwolframatlösung und 25 ml Wasser durch Zusatz von 10 ml saurer Quecksilbersulfatlösung (10% Quecksilbersulfat in 2 n Schwefelsäure). Man destilliert sofort 10 ml ab, entnimmt 3 Proben von je 0,1 ml in die Näpfchen von 3 Widmark-Kölbchen, gibt je 1 Tropfen 10%iger Natronlauge und gesättigte Sublimatlösung hinzu. Man verschießt, läßt bei 60° 2½ Std in die Bichromat-Schwefelsäure nach Widmark destillieren und titriert wie üblich. Es bleibt ein Leerwert von 0,35‰ als Alkohol berechnet übrig. Sind die Blutproben stark mit Kot verunreinigt, steigt der Leerwert bis 0,68‰. Ein Vergleich mit den Originalmethoden ergab dieselben Werte wie Friedemann-Klaas, grundsätzlich ist aber zu sagen, daß Leichenblutproben so zu entnehmen sind, daß eine Verunreinigung mit Darmbakterien ausgeschlossen ist. Am besten ist die Punktion der Vena emoralis. K. Hinsberg.

Zum Nachweis von Äthylenglykol bei der gerichtschemischen Analyse wird nach N. B. Lapkina und V. A. Nazarenko[2] die Substanz mit Oxalsäure vermischt und Äthylenglykol mit Benzol destilliert. Die Bestimmung erfolgt im Destillat durch die Perjodatreaktion. Die Empfindlichkeit beträgt 5 mg%. — Man vermischt 10 g Leber mit 5 g Oxalsäure und kocht das Gemisch mit 50 ml Benzol in einem mit einem vertikalen Kühler versehenen Kolben. Der Kühler ist mit einem graduierten seitlichen Ansatz verbunden, in welchem Benzol, Wasser und Äthylenglykol kondensieren. Die Destillation dauert 12—15 Std bis keine Wasserzunahme im Auffanggefäß zu verzeichnen ist. Es werden etwa 9—10 ml Flüssigkeit abdestilliert. Man versetzt 5 ml Destillat mit 5 Tropfen H_2SO_4 (1:8) und danach mit 5 Tropfen 5%iger Kalium- oder Natriumperjodatlösung in 5%iger Schwefelsäure. Nach 5 min werden tropfenweise gesättigte wäßrige Lösung von schwefliger Säure bis zur Entfärbung zugegeben und danach 4 Tropfen fuchsinschweflige Säure. In Gegenwart von Äthylenglykol bildet sich in 3—30 min eine intensive rotviolette oder rosa Färbung. Der Nachweis kann in den Organen der Leiche noch 30—40 Tage nach dem Tode durchgeführt werden, wenn Äthylenglykol nicht vorher aus dem lebenden Organismus ausgeschieden worden ist. A. Trofimow.

Den Nachweis von Barbitalen und Analgeticis in Leichenteilen beschreibt H.-J. Goldbach[3]. Das rasch arbeitende Verfahren wird wie folgt durchgeführt: Die mit Quarzsand zerriebenen Organteile werden je 20 g mit 150 ml dest. Wasser und 3,3 ml 10%iger Natronlauge 5 min lang in Glasschliffweithalsflaschen geschüttelt. Dann fügt man 20 ml 10%ige Natriumwolframatlösung und unter Schütteln langsam 20 ml 0,67 n Schwefelsäure zu, worauf mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert wird. Nach Filtrieren schüttelt man mit gleichem Volumen peroxyd- und vinylfreiem Äther aus, trocknet den Extrakt mit entwässertem Natriumsulfat und schüttelt mit einigen Zentigrammen Aktivkohle und Calciumcarbonat. Nach erneutem Filtrieren wird der Äther auf 1—2 ml abdestilliert. Die so isolierten Giftstoffe werden im Gerät von R. Opfer-Schaum[4] mikrosublimiert und nach den Mikromethoden von Kofler identifiziert. Die Schnelluntersuchung von Urin auf Barbitale nach der vereinfachten Methode von R. Opfer-Schaum[5] wird beschrieben. H. Freytag.

[1] Dtsch. Z. gerichtl. Med. **40**, 318 (1951).
[2] Ž. anal. Chem. **6**, 262 (1951) [Russisch].
[3] Dtsch. Z. gerichtl. Med. **40**, 363 (1951).
[4] Süddtsch. Apotheker-Ztg. **89**, 269 (1949).
[5] Pharmazie **2**, 540 (1947).

Namen- und Sachverzeichnis zum 135. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Abrahams, M. D., siehe Hargreaves, Ch. A.

Accinelli, A. Bestimmung von Alkalicarbonaten und freiem Alkali in Seifen 155.

Accoyer, P., Camelin, A., und Richard, A. Bestimmung der Gentisinsäure in biologischem Material 464.

Ackermann, H., siehe Schwarzenbach, G.

Acree, F., und Haller, H. L. Analyse von Wilfordin 124.

Adams, N. G., und Richardson, D. M. Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Dieselölfraktionen 148.

Aepli, O. T., siehe Tomlinson, H. M.

Ågren, G., und Nilsson, T. Chromatographische Bestimmung von Aminosäuren 205.

Agster, A., siehe Heermann, P. Färberei- und textilchemische Untersuchungen 131 [L].

Ahrens, L. H., und Gorfinkle, L. G. Spektrochemische Bestimmung von Rubidium in Lepidolith 196.

Airey, L. Polarographie mit dem Oszillographen 40.

Albans, J. W., und Baker, P. B. Papierchromatographische Untersuchung von Penicillinmischung 288.

Albert, A., siehe Rall, J. E.

Albon, N., und Gross, D. Bestimmung von Raffinose in Rohzucker 202.

Aleksandrov, S. N., siehe Bogorad, A. C.

Aleksejewa, O. A., siehe Alimarin, I. P.

Alimarin, I. P., und Aleksejewa, O. A. Bestimmung des Germaniums 423.

Allen, K. W., siehe Cheesman, G. H.

Allen, R. S., und Fox, S. W. Bestimmung von Glycerindichlorhydrin 465.

Allen, W. M., siehe Haskins jr., A. L.

McAllister, R. A. Bestimmung thyreostatischer Mittel 399.

MacAllister, R. V., und Lisk, R. J. Bestimmung von Polyoxyäthylenstearat 231.

Al-Mahdi, A. K., und Wilson, C. L. Chromatographische Trennung von Metall-Ionen 129.

Amdur, E. Kaliumbestimmung 375.

Anders, H. K., siehe Urone, P. F.

Anderson, K., und Revinson, D. Volumetrische Bestimmung von Beryllium 193.

Angel, W., siehe Hodgson, H. W.

Angier, R. B., siehe Hutchings, B. L.

Annino, J. A. Chloridbestimmung im Serum 381.

d'Ans, J., Blasius, E., und Guzatis. Bestimmung von Basen in Neutralsalzen 290.

d'Ans, J., und Kneip, A. Wasserstoffperoxyd-Kaliumpermanganat-Reaktion 416.

Anyas-Weisz, L., Solms, J., und Deuel, H. Bestimmung von Pektinen 295.

Arison, B., siehe Trenner, N. R.

Ariyama, N. Colorimetrische Bestimmung des Glyoxals 292.

Asmus, E. Über die photometrische Chrombestimmung in Wolframstählen 179 [Or].

Astanina, A. A., und Ostroumov, E. A. Bestimmung von Zirkonium 425.

Atkinson, R. O., Stuart, R. G., und Stuckey, R. E. Ninhydrin-Reaktion der Aminosäuren 205.

Aubry, J., und Laplace, G. Bestimmung von Cr, Ni, Co und Cu in Eisenerzen 79.

Auerbach, M. E. Bestimmung von 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol 148.

Auger, V., Lafontaine, L., und Caspar, C. Löslichkeit von Wismutkupferronat 99.

Autenrieth-Bauer. Nachweis von Polamidon, Dolantin und Morphin 454.

Averell, P. R., siehe O'Keeffe, K.

Awapara, J., siehe Landua, A. J.

Ayres, G. H., und Meyer jr., A. S. System Platin(IV)-chlorid-Zinn(II)-chlorid 448.

Ayres, G. H., und Tuffly, B. L. Spektrophotometrische Bestimmung des Molybdäns 434.

Baertschi, P. Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Permanganat 212.

Baerwind, E., siehe Fischer, F.

Bahlsen, H. Das Wasser, Betrachtungen über seine Verwendung für häusliche und industrielle Zwecke 374 [L].

Baier, R., siehe Wilson, C. W.

Bailie, J. C., siehe Smith, A. V.

Bain, D., siehe King, E. J.

Bakay, B., und Toennis, G. Spektrophotometrische Bestimmung von Methionin 391.

Baker, P. B., Dobson, F., und Martin, A. J. P. Analyse von Penicillinmischungen 287. — Siehe auch Albans, J. W.

Ballard, C. W. Untersuchung von Acetarsol 228.

Ballard, C. W., und Ballard, E. J. Trennung des Wismuts von Blei 99.

Ballard, E. J., siehe Ballard, C. W.

Banes, F. W., und Eby, L. T. Spektrophotometrie 230.

Bangerter, F., siehe Schwarzenbach, G.

Banks, Ch. V., siehe Ferguson, R. C.

Barbier, G., siehe Chabannes, J.

Barcsay, I., siehe Köszegi, D.

Bardawill, Ch. J., siehe Gornall, G.

Barker, S. B. Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 458.

Barker, S. B., Humphrey, M. J., und Soley, M. H. Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 458.

Barker, S. B., und Summerson, W. H. Milchsäurebestimmung 384.

Barković, D., und Fintić, V. Bestimmung von Barbituraten und Sulfonamiden 400.

Barnes, H. Bestimmung von Zink mit Dithizon 371.

Baron, J. Bestimmung von freiem Kohlenstoff in Siliciumcarbid 422. — Wasserbestimmung in Eisenerzen 79.

Bartelmus, G., siehe Hecht, F.

Barton, C. J. Spektrophotometrische Phosphatbestimmung 225.

Bastien, P., siehe Bleton, J.

Bates, R. G., und Pinching, G. D. Dissoziationskonstante von Trioxymethylaminomethan 215.

Bates, R. G., Pinching, G. D., und Smith, E. R. p_H-Standards 220.

Baudisch, O., und Fürst, R. Löslichkeit des Bleikupferronates 99.

Bauschinger, Cl. Rohfettuntersuchung 157.

Beamish, F. E., siehe Seath, J.

Beaven, G. H., Foster, L. F., und Thompson, C. N. Trennung der gesättigten Anteile des Petroleums von den aromatischen 150.

Beck, G. Bestimmung von Scandium 316. — Titrationen mit Kaliumkupfer(III)-perjodat 217.

Beckman, A. O., siehe Hawes, R. C.

McBee, E. T., siehe Miller, J. F.

Beermann, Cl., und Hartmann, H. Analyse legierter Stähle 141.

Beher, W. T., und Gaebler, O. H. Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide 462.

Beiler, J. M., Moss, J. U., und Martin, G. J. Bestimmung von Vitamin B_{12} 257.

Bejles, R. G., siehe Gusev, S. I.

Bekleschowa, G. E., siehe Butjenko, G. A.

Belcher, R., und Nutten, A. J. Alkalimetrische Natriumbestimmung 364. — Substituierte Benzidine als Reagenzien 209.

Belcher, R., und Spooner, C. E. Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen 74. — Mikroschwefelbestimmung 73.

Belcher, R., und Stephen, W. I. Bestimmung von kleinen Hydrochinonmengen 227.

Bell, M. F. Bestimmung von Paraffinen und Naphthenen 117. — Siehe auch Heigl, M. F.

Bell, R. K., siehe Scherrer, J. A.

Bellin, J., siehe Gregor, H. P.

Belucci, I., und Clavari, E. Nickel-(II,IV)-hydroxyd 265.

Bellucci, I., und de Gori, R. Bestimmung von Brom und Chlor in pflanzlichen Nahrungsmitteln 130.

Benedetti-Pichler, A. A., siehe Thurnwald, H.

Bennett, J., Davis, W. D., und Schales, O. Bestimmung von Methionin in Blut und Urin 392.

Bentley, H. R., und Whitehead, J.K. Papierchromatographische Trennung von Aminosäuren 355.

Berezický, S., siehe Heyrovský, J.

Berger, A., Pirotte, J., Muylle, R., und Julliard, A. Spektrophotometrische Schnellanalyse von Stahl 133.

Bernays, P. M., siehe Pokras, L.

Beroza, M. Chromatographische Trennungen 124.

Berridge, N. J., siehe Hiscox, F. R.

Bersworth, F. C., siehe Plumb, R. C.

Bertiaux, L. Bestimmung kleiner Zinkmengen 371.

Bertiaux, L., Chataignier, Jaboulay, B. Em., Lassieur, A., Lemoine und Miel. Aufschluß chromhaltiger Eisenlegierungen 134.

Bertin, C. Verlauf von Stromspannungskurven 195.

Berton, siehe Bouillot.

Besso, Z., siehe Monnier, D.

Beyer, E., siehe Brockmann, H.

Bézier, siehe Charlot.

Biedermann, W., siehe Schwarzenbach, G.

Bird, E. J., siehe Mosher, R. E.

Birks, L. S., und Brooks, E. J. Analyse von Uran-Lösungen mit Röntgenstrahlen-Fluorescenz 435.

Birks, L. S., Brooks, E. J., Friedman, H., und Roe, R. M. Bestimmung von Bleitetraäthyl und Äthylenbromid in Fliegerbenzin 152.

Bischoff, F. Volumetrische Titanbestimmung 424.

Bitter, P. Polarographische Bestimmung des Aldehyd- und Ketongehaltes von ätherischen Ölen 48.

Blackwell, R. Q., siehe Fosdick, L. S.

Blaedel, W. J., und Malmstadt, H. V. Hochfrequenztitration von Thorium 194.

Blake, G. G. Konduktometrische Analyse mit gleichgerichteter Radiofrequenz 277.

Le Blanc, M., und Weyl, O. Silicatbestimmung 161.

Blasius, E., siehe d'Ans, J.

Bleton, J., Mischonsniky, S., Coin, G., und Bastien, P. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 135.

Block, R. J. Quantitative Auswertung zweidimensionaler Chromatogramme 62.

Bobtelsky, M., und Heitner, C. Spektrophotometrische Bestimmung von Nickel, Kobalt und Kupfer 446.

Bode, H., und Henrich, G. Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut in Blei mit Hilfe von Kupferron 98 [Or].

Bodin, M. A. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Boedtker, E. Darstellung von α-α'-Difurfuriliden-Cyclohexanon 112.

Boeke, J. p_H-Messungen 219.

Boekestein, P. T. Vitaminbestimmung 243.

Boettcher, A., und Hellwig, E. Colorimetrische Analyse binärer Legierungen 197.

Bogorad, A. C., und Aleksandrov, S. N. Polarographische Bestimmung von Zink 43.

Boissonnas, R. A. Colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren 209. — Papierchromatographie der Aminosäuren 208. — Punktförmige Sichtbarmachung der Flecken in der Papierchromatographie 209.

Bokhout, B. Analyse styrolisierter Öle und Alkydharze 231.

Bombelli, A. A. Darstellung von Wismutperjodat 437. — Nachweis von Mangan 437.

Bonham, L. C., siehe Hunt, J. M.

Bonner, D. M., siehe Yanofsky, Ch.

Boos, R. N., und Conn, J. B. Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen 454.

Boothe, J. H., siehe Hutchings, B. L.
Borenfreund, E., siehe Dische, Z.
Borgmann, W., und Hunold, G. A. Bestimmung von Trikresylphosphat 306.
Borovaja, M. S., siehe Sinjakova, S. I.
Boswell, C., und Dickson, J. V. Alkalischmelze niederer Oxydationsstufen von Metallen 171.
Bouillot und Berton. Bestimmung von Benzol in der Luft 302.
Bouissières, G., und Ferradini, Ch. Trennung von Radium D, Radium E und Polonium 280.
Bouma, J. Bilirubinbestimmung im Harn 397.
Bourdène, C., siehe Fabre, R.
Bourhis, J., siehe Remy-Genneté, P.
Bovalini, E., und Mannucci, E. Volumetrische Magnesiumbestimmung 370.
Bowes, W. M., siehe Karr, A. E.
Boxer, G. E., und Rickards, J. C. Bestimmung von 5,6-Dimethylbenzimidazol 397. — Bestimmung von Vitamin B_{12} 251.
Boyd, W. T., siehe Vaughan, W. R.
Boyle, A. J., siehe Mosher, R. E.
Bragdon, J. H. Bestimmung der Blutlipoide 461.
Brante, G. Jod als papierchromatographisches Reagens 62.
Brantner, H., siehe Schreiner, H.
Bratton, A. C., und Marshall, E. K. Bestimmung der Folsäure 464.
Brealey, L. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium in Düngemitteln 37.
Brealey, L., und Ross, R. E. Geräte zur Flammenphotometrie 36.
Bremner, J. M. Bestimmung des Kohlenstoffs in Böden 160.
O'Brien, A. S., siehe Reitz, L. K.
Brimley, R. C. Quantitative Auswertung chromatographischer Tüpfel 62.
Britzke, E. Bestimmung von Silicium 161.
Brockmann, H., und Beyer, E. Chromatographische Trennung farbloser Verbindungen 122.
Brockmann, H., und Chen, H. Bestimmung der Vitamine A und D 241.
Brömer, W., siehe Mahr, C.
Brooks, E. J., siehe Birks, L. S.
Brown, F., und Hall, L. P. Papierchromatographie 204.
Brown, R. A. Massenspektrometrische Analyse von Benzindestillaten und Petroleumfraktionen 120.
Brüggemann, J., Krauss, W., und Tiews, J. Zur Methodik der chemischen Vitamin-A- und -D-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden. I. Allgemeines und Methodik mit Antimonpentachlorid 241 [Or].
Brünger, K., siehe Geilmann, W.
Brumberg, E. M. Apparat zur Papierchromatographie 282.
Brun, C. Bestimmung von p-Aminohippursäure 380. — Thiosulfatbestimmung in Blut und Urin 319.
Brunner, L., siehe Haber, F.
Brunner, R., und Spielmann, I. Penicillinbestimmung 377.
McBryde, W. A. E., und Cluett, M. L. Bestimmung kleiner Iridiummengen 70.
Bryson, T. C. Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 135.
Buchka, M., siehe Rauen, H. M.
Budtz-Olsen, O. E. Mikrobestimmung von Plasmaeisen 459.
Budwig, J., siehe Kaufmann, H. P.
Büchmann, P., siehe Weygand, F.
Bühler, F., siehe Wagner, H.
Bulachova, P. A., siehe Usatenko, Ju. I.
Burbridge, Th. N., Hine, Ch. H., und Schick, A. F. Bestimmung von Acetaldehyd in Blut 240.
Burdy, M. L. J., siehe Minter, C. C.
Burkey, R. E., siehe Cholak, J.
Burkhardt, R., Polarographische Bestimmung der Äpfelsäure 47. — Siehe auch Hennig, K.
Burriel-Martí, F., Lucena-Conde, F. und Martín-Arenas, S., Bestimmung von einwertigem Quecksilber 373.
Burriel-Martí, F. und Pino-Pérez, F., Acidimetrische Kobaltbestimmung 445. — Nickel- und Palladiumnachweis 69.

Burriel-Martí, F., und Suárez-Acosta, R., Zerstörung von Nitrit 427.

Buscarons, F., und Capitan, F. p-Thiolacetylamino-acetylaminobenzol als Reagens 211.

Busev, A. I. Potentiometrische Titration von Wismut 429.

Buswell, A. M., siehe Sierp, F. 374.

Butjenko, G. A., Bekleschowa, G. E., und Sorotschinskij, E. A. Amperometrische Bestimmung von Nickel in Stählen 145.

Butterworth, E. C. Natriumbestimmung im Serum 310.

Byrne, B. J., siehe Medalia, A. T.

Cadle, R. D., Rolston, M., und Magill, P. L. Kältefallen 303.

Calingaert, G., Lamb, F. W., Miller, H. L., und Noakes, G. E. Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin 152.

Camelin, A., siehe Accoyer, P.

Campbell, R. B., und Young, E. G. Jodbestimmung in Früchten 130.

McCane, D. I., siehe Vaughan, W. R.

Capitan, F., siehe Buscarons, F.

Carda-Aparici, L., siehe de Salamanca, F. E.

Carney, D. J., Chipman, J., und Grant, N. J. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 135.

Carstens, C., siehe Kirsten, W.

Cartier, P., und Pin, P. Bestimmung von Citronensäure in biologischen Materialien 385.

Cary, H. H., siehe Hawes, R. C.

Caspar, C., siehe Auger, V.

Cassidy, H. G., siehe Kowkabany, G. N.

Castiglioni, A. Beitrag zur analytischen Chemie des Cyclohexanons 110 [Or].

Castiglioni, A., und Nivoli, M. Über Piperazinbestimmung. VI. Mitteilung 413 [Or].

Cerecedo, L. R., siehe Pircio, A.

de Cesaris, E., siehe Liberti, A.

Chabannes, J., und Barbier, G. Aluminiumbestimmung im Boden 225.

Chaney, A. L. Destillationsapparat für Jod 279.

Charlot, Bézier und Gauguin, siehe F. B. Martinez 354.

Chataignier, siehe Bertiaux, L.

Cheesman, G. H., und Allen, K. W. Analyse von Brom-Jod-Gemischen 441.

Chen, H., siehe Brockmann, H.

Chipman, J., siehe Carney, D. J.

Chlopin, N. Ja., Litvinova, N. S., und Privalova, K. P. Polarographische Bestimmung von Saccharin 49.

Cholak, J., Hubbard, D. M., und Burkey, R. E. Zinkbestimmung in Pflanzenmaterial 224.

Chopin, L. Silberbestimmung auf trockenem Wege 367.

Čiljap, T. B. Vitamin C-Bestimmung in Pflanzenprodukten 226.

Ciusa, W., und Moroni, E. Wasserbestimmung nach Karl Fischer 299.

Clark, E. P. Stickstoffbestimmung nach Carius 450.

Clark, F. D., siehe Saifer, A.

Clark, G. R., siehe Jones, J. H.

Clark, R. O., siehe Snyder, R. E.

Clavari, E., siehe Bellucci, J.

Clasper, M., siehe Haslam, J.

Cleaves, A. P., siehe Hibbard, R. R.

Clegg, D. L. Fortschritte der Papierchromatographie 53.

Cluett, M. L., siehe McBryde, W. A. E.

McCoach, H. J. Bestimmung von Quecksilber in Weizen 80.

Coetzee, F. J. Bestimmung von Al, Cd, Co, Zn, Hg, Cu und Sb 419.

Coin, G., siehe Bleton, J.

Cohn, C., siehe Wolfson, W. Q.

Colas, J., siehe Sternberg, J.

Colin, J. Kaliumbestimmung im Serum 311.

Concha, J., siehe Higuchi, T.

Conrad, A. L., und Johnson, W. C. Flammenphotometrische Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle in Erdölen 37.

Conn, J. B., siehe Boos, R. N.

Connelly, J. A., siehe Ogg, C. L.

Consden, R., Gordon, A. H., und Martin, A. J. P. Papierchromatographie 61. — Papierchromatographie der Aminosäuren 207.

Cotonio, M., siehe Friedmann, T. E.

Cotte, J., und Kahane, E. Bestimmung des Cholins 237.

Cozzi, D., und Vivarelli, S. Oxydation des Arsens(III) an der Quecksilbertropfelektrode 276. — Polarographische Germaniumbestimmung 44.

Cremer, E., und Müller, R. Chromatographische Trennung von Gasen 122.

Cronheim und Ware. Nachweis von Polamidon und Dolantin 82.

Cropper, F. R. Potentiometrische Fluorbestimmung 439.

Csányi, L., siehe Szabó, Z. G.

Čurmanteeva, L. V., siehe Rjazanov, J. P.

Cuverkalov, D. A., und Torban, M. A. Bestimmung von Histidin 393.

Cuzatis, siehe D'Ans, J.

Daehr, H., siehe Rosenheim, A.

Datta, S. P., und Overell, B. G. Chromatographie von Vitamin A 129.

Datta, S. P., Overell, B. G., und Stack-Dunne, M. Imprägnierte Filterpapiere für Papierchromatographie 60.

David, M. M., siehe Gornall, G.

Davidson, H. M., siehe Horowitz, M. G.

Davies, G. R., und Morgan, G. Bestimmung des Germaniums 423.

Davis, A. K., siehe Zilversmit, D. B.

Davis, R. R., siehe Hawes, R. C.

Davis, T. L., siehe Reitz, L. K.

Davis, W. D., siehe Bennett, J.

Dawihl, W., siehe Hirsch, H.

Deal jun., C. H., siehe Saylor, J. H.

Dean, J. A. Bestimmung des Kaliums als Perchlorat 290.

Decker, J. W., und Hayden, H. S. Jodbestimmung in Blutserum 458.

Deckert, W. Bestimmung von Morphin 82.

Deibner, L. Jodometrische Eisenbestimmung 69.

Deininger, R., siehe Forst, A. W.

Delaby, R. und Stephan, F. Bestimmung von Streptomycin und Dihydrostreptomycin 380.

Delahay, P. Polarographie mit dem Oszillographen 40. — „Multi-sweep-Methode" 40.

Delaney, W. E., siehe Smith, V. A.

Delley, R., siehe Meyer, R.

Dempster, A. J. Vakuum-Hochfrequenzfunken-Ionenquelle 121.

Denis, W. Sulfatbestimmung in biologischen Flüssigkeiten 319.

Dent, C. E. Papierchromatographie der Aminosäuren 207.

Déribéré, M. p_H-Wert nicht rein wäßriger Lösungen 220.

Deuel, H., siehe Anyas-Weisz, L.

Deutsch, J., siehe Eggerth, A. H.

Devaney, W. A., siehe Wolfson, W. Q.

Dickson, J. V., siehe Boswell, C.

Dikowa, M. G., siehe Lubarsky, G. D.

Dilpali, N. L., siehe Oza, T. M.

Dion. Aluminiumbestimmung im Boden 225.

Dirscherl, A., und Wagner, H. Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas 72.

Dische, Z., und Borenfreund, E. Mikrobestimmung von Hexosaminen 389.

Diviš, L., siehe Hovorka, V.

Dobson, F., siehe Baker, P. B.

Doering, H. Bestimmung vergärbarer Zucker in Sulfitablaugen 235.

Dolique, A. Entmischungserscheinungen 300.

Donau, J., siehe Hecht, F.

Donn, L., siehe Thomas, P. R.

Draper, O. J., und Pollard, A. L. Papierchromatographie der Aminosäuren 61.

Draycott, A., siehe Green, S. J.

Družinin, I. G., und Kislicyn, P. S. Bestimmung von Kupfer, Silber und Wismut in Nahrungsmitteln 301.

Duget, G., und Kahane, E. Aufschluß biologischer Substanzen 238.

Dunn, M. S., siehe Rockland, L. B.

Durso, D. F., Schall, E. D., und Whistler, R. L. Automatische Ausführung chromatographischer Trennungen 122. — Siehe auch Whistler, R. L.

Durst, A., siehe Geiersberger, K.

Dutt, N. K. Bestimmung von Thorium in Monazitsand 78.

Duxbury, McD. Chloridbestimmung in reinen Chloridlösungen 440.

Duyckaerts, G. Potentiometrische Bestimmung von Mangan 437.

Ebert, H. M., siehe Tomlinson, H. M.

Eby, L. T., siehe Banes, F. W.

Eckert, F. Naphthalin-Bestimmung in Teerölen 305.

Edelhausen, J. H. siehe Veer, W., L. C.

Eder, A. Schnellbestimmung von Tantal und Niob im Stahl 134.

Edwards, H. T. Bestimmung von Milchsäure in Blut 385.

Eggerth, A. H., Littwin, R. J., und Deutsch, J. Extraktionsapparat 398.

Eggleston, L. V., siehe Krebs, H. A.

Ehrhardt, U. Triodometerbirne 321.

Einerhand, J., siehe Glemser, O.

Elicur, A. G. Wasserbestimmung in Blutserum 309.

Elliot, F. H. Charakteristika eines Flammenphotometers 36.

Ellis, J. F., und Musgrave, W. K. R. Massanalytische Fluorbestimmung 68.

Elroy, W. R., siehe Elving, P. W.

Elving, P. J., und Tang, C. S. Polarographische Bestimmung von Dichloressigsäure und Trichloressigsäure 46.

Elving, P. W., und Elroy, W. R. Entfernung der Stickoxyde in der Elementaranalyse 73.

Ender, F., und Steeg, H. Polarographische Kobaltbestimmung in Leberpräparaten 50.

Endröi, P., siehe Schulek, E.

Engl, T., siehe Halász, M.

Engler-Heusler. Bestimmung von Schwefel 186.

English, F. L. Polarographische Bestimmung von Dimethylamin 45.—Polarographische Platinbestimmung 45.

Ennor, A. H., und Stocken, L. A. Bestimmung von Phosphaten. 318.

Epps, E. A. Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln 225.

Epstein, J. H., siehe Roe, J. H.

Erdey, L., und Rady, G. Mikrobestimmung des Goldes 1 [Or].

Errebro-Knudsen, E. O. Bestimmung von Milchsäure in Blut 385.

von Euler, U. S., und Hamberg, U. Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin 463.

Evans, A., siehe Spakowski, A. E.

Evans, R. A., Parr, W. H., und Evans, W. C. Chromatographie phenolischer Substanzen 285.

Evans, W. C., siehe Evans, R. A.

Fabre, R., Truhaut und Bourdène, C. Nephelometrische Cadmiumbestimmung 371.

Farhan, F. Bestimmung von Gallium in Aluminium 197.

Fastovskij, V. G., und Rovinskij, A. E. Analyse von Gasgemischen 222.

Faude, E., siehe Lang, R.

Fay, W., siehe Norris, T.

Feigl, F. Rolle der organischen Reagenzien 298.

Feigl, F., und Schaeffer, A. Berylliumfluoridkomplex 357.

Feldman, C., Hawkins, M. B., Murray, M., und Ward, D. R. Spektrochemische Analyse von radioaktiven Lösungen 196.

Felkin, H. Bestimmung von Lithiumaluminiumhydrid 64.

Ferguson, R. C., Voter, R. C., und Banks, Ch. V. Gravimetrische Mikrobestimmung von Nickel 446.

Ferrari, C. Photometrische Bestimmung der Kieselsäure 422.

Ferradini, Ch., siehe Bouissières, G.

Fieser, L. F., siehe Hershberg, E. B.

Fintić, V., siehe Barković, D.

Fischer, E., siehe Wieland, Th.

Fischer, F., und Baerwind, E. Silicatbestimmung 161.

Fischer, H. Farbreaktion des Goldes mit Dithizon 1.

Fischer, H., und Weyl. Lichtabsorption des Dithizons und seines Oxydationsproduktes 1.

Fischer, J., und Kraft, G. Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. I. Mitteilung: Die alkalimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure 321 [Or].

Fischer, W., siehe Zeumer, H.

Fisher, R. B., Parsons, D. S., und Morrison, G. A. Quantitative Auswertung von chromatographischen Tüpfeln 62.

Flaschka, H. Magnesiumbestimmung 334.

Flaschka, H., und Holasek, A. Mikrobestimmung von Phosphor in Blutserum 334. — Siehe auch Huditz, F., sowie Lackner, H.

Fletcher, M. H., siehe White, Ch. E.

Flood, A. E., Hirst, E. L., und Jones, J. K. N. Bestimmung der reduzierenden Zucker 202.

Folch, J., siehe van Slyke, D. D.

Foldes, F. F., und Wilson, B. C. Bestimmung von Cholesterin 460.

Fontaine, Th. D., siehe Ma, R. M.

Ford, E. G. Polarographische Bestimmung von Cu, Cd und Zn in Silberlegierungen 41.

Forst, W. A., und Deininger, R. Bestimmung der Alkaloide im Urin 83.

Fosdick, L. S., und Blackwell, R. Q. Automatische Auswertung chromatographischer Tüpfel 62.

Fossum, J. H., Markunas, P. C., und Riddick, J. A. Ursubstanz für die Acidimetrie 215.

Foster, L. F., siehe Beaven, G. H.

Fóti, G., siehe Szekeres, L.

Fowler, B. M. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte in Stahl 135.

Fox, R. E., siehe Langer, A.

Fox, S. W., siehe Allen, R. S.

Franco, V., und Klein, B. Chloridbestimmung im Serum und im Liquor 457.

Frank, H., und Kirberger, E. Bestimmung der wahren Glucose und Galactose in Blut 387.

Franzen, Fr., und Göden, H. Photoelektrisches Keilcolorimeter 200.

Freitag, E., siehe Schwarzenbach, G.

Frey, H. Bestimmung von Calcium in vulkanisierten Gummimischungen 234. — Bestimmung von Zink und Magnesium in Gummi 234.

Freytag, H. Nachweis der Tylose 306. — p_H-Messung in Kaltwellflüssigkeiten 236.

Friedberg, F., und Marshall, L. M. Bestimmung der Asparaginsäure 393.

Friedemann, Th. Alkoholbestimmung in Leichenblut 466.

Friedman, H., siehe Birks, L. S.

Friedmann, T. E., Cotonio, M., und Schaffer, P. A. Bestimmung von Milchsäure in Blut 385.

Frodyma, M. M., siehe Naughton, J. J.

Fryd, C. F. M., und Kiff, P. R. Bestimmung der Feuchtigkeit im Tabak 226.

Fuchs, C. Bestimmung der Fettsäuren in Seife 156. — Titrimetrische Seifenanalyse 156.

Fürst, R., siehe Baudisch, O.

Furman, N. H. Fortschritte in elektrochemischen Methoden 195.

Furness, W. Automatische Bestimmung der Hg-Mengen in Tropfelektroden 39.

Fyfe, W. S. Bestimmung von vierwertigem Mangan neben dreiwertigem 438.

Gabrielson, G., und Samuelson, O. Kaliumbestimmung 291. — Trennung von Ketonen und Aldehyden 291.

Gaebler, O. H., siehe Beher, W. T.

Gage, Th. B., und Wender, S. H. Papierchromatographische Bestimmung von Flavonol-3-Glucosiden 356.

Galiba, H., siehe Szabó, Z. G.

Gandolfo, N. Sulfatbestimmung neben Eisen 431. — Trennung des Eisens von Aluminium 443.

Gantz, E. St. Cl., siehe Whitnack, G. C.

Garner, R. J., und Heagy, F. C. Colorimetrische Magnesiumbestimmung 313.

Garrison, W. M., Gile, J. D., Maxwell, R. D., und Hamilton, J. G. Radiochemische Bestimmung von Astatin 279.

Gaspar-y-Arnal, T., und Miner-Liceaga, J. Eisen(III)-Fällung als Sulfit 442. — Reagens auf Aluminium 418.

Gassner, G. Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel 301 [L].

Gaudefroy, G., siehe Morette, A.

Gauguin, R. Potentiometrische Silberbestimmung 367. — Siehe auch Charlot.

Gautier, J. A., und Pignard, P. Bestimmung der Borsäure 417.

Gavioli, G., und Traldi, E. Bestimmung des Siliciums in Stählen, Gußeisen und Ferrolegierungen 137.

Gavrikova, K. A., siehe Sinjakova, S. I.

Geiersberger, K., und Durst, A. Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. I. Mitteilung: Ein neues colorimetrisches Tellur-Bestimmungsverfahren 11 [Or].

Geiersberger, K. Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. II. Mitteilung: Der Nachweis von Selen im Tellur und von Tellur im Selen 15 [Or].

Geiersberger, K., und Richter, H. Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse. III. Mitteilung: Die maßanalytische Bestimmung von Selen und Tellur nebeneinander. 18 [Or] — Siehe auch Klemm, W.

Geilmann, W. Reaktionen des Tellur (IV)-Ions 11.

Geilmann, W., und Brünger, K. Bestimmung des Germaniums 423.

Geld, J., siehe Miller, W. L.

Genung, D., siehe Wilson, C. W.

George, J., Wechsler, H., und Mark, H. Bestimmung von Vitamin D 243; Bestimmung von Vitamin A 243.

Gerhold, M., und Hecht, F. Colorimetrische Uranbestimmung 434.

Giguère, P. A., und Lamontagne, D. Polarographische Bestimmung von Benzolperoxyd und Cumolhydroperoxyd 481.

Gile, J. D., siehe Garrison, W. M.

Gillis, J. Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 297. — Siehe auch Hoste, J.

Ginsberg, H. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium 234.

Giolotti, F. Herstellung von Bleiperjodat 437.

Girard, A., und Sandulesco, G. Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide 463.

Glaszko, A. J., und Wolf, L. M. Bestimmung der Folsäure 464.

Glemser, O., und Einerhand, J. $NiO_2 \cdot x H_2O$ 266.

Glover, J. H., siehe Hodgson, H. W.

Goddard, A. P., siehe Parker, C. A.

Godu, R. F., und Hume, D. N. Bestimmung kleiner Vanadinmengen im Stahl 140.

Göden, H., siehe Franzen, Fr.

Goffart, G., Michel, G., und Pitance, Th. Potentiometrische Titration von Mangan(II)-salz 437.

Goldbach, H. J. Nachweis von Barbitalen und Analgetica in Leichenteilen 467.

Goldenson, J., siehe Sass, S.

Goldstein, N. P., siehe Roe, J. H.

Goldthorpe, H., und Tippit, D. Bestimmung der Gesamtnicotinsäure im Gewebe 466.

Goldzieher J.W., siehe Stone, G.C.H.

Golubcova, R. B. Bestimmung von Niob in Legierungen 141.

Goodson, W. H., und Sheard, Ch. Bilirubinbestimmung im Harn 397.

Gopala Rao, G., u. Mitarb. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Gorbach, G., und Pohl, F. Löslichkeit des Bleikupferronates 99.

Gordon, A. H. Grundlagen der Papierchromatographie 52. — Siehe auch Consden, R.

Gordon, S., und Schreyer, J. M. Nachweis von Kobalt (II)-Ion 444.

Gorfinkle, L. G., siehe Ahrens, L. H.

de Gori, R., siehe Bellucci, I.

Gorman, J. G., Jones, E. J., und Hipple, J. A. Analyse von rostfreien Stählen mit dem Massenspektrometer 121.

Gornall, G., Bardawill, Ch. J., und David, M. M. Bestimmung der Eiweißstoffe im Serum 395.

Gotô, H., und Katika, Y. Bestimmung von Silicium bzw. Kieselsäure in Stahl und Eisen, Schlacken und Gesteinen 136. — Bestimmung von Wolfram in Eisen und Stahl 143. — Mikrobestimmung von Silber 66.

Gotô, H., und Shiokawa, T. Bestimmung kleiner Mengen Sulfid, Thiosulfat oder Rhodanid 68.

Gottlieb, A. Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadin 430.

Gottlieb, A., und Hecht, F. Colorimetrische Chrombestimmung in Glas 77.

Gould, G. W., siehe Hanson, R. M.

Govindarajan, V. S., und Sreenivasay, M. Bestimmung der organischen Säuren in Bier 205.

Graham, D. M., siehe Osgood, E. E.

Granger, C., und Zwilling, J.-P. Chromatographische Trennung der Hexachlorcyclohexane 126.

Grant, N. J., siehe Carney, D. J.

Grassner, F. Bestimmung von Schwefelspuren in organischen Stoffen 186 [Or]. — Siehe auch Lucas, R.

Green, S. J., und Draycott, A. Viscometrische Titration 217.

McGregor, A. J. Calciumbestimmung in Pflanzengewebe 224.

Gregor, H. P., Held, K. M., und Bellin, J. Messung des Austauschvolumens von Kunstharz-Ionenaustauschern 290.

Griebel, C. Nachweis von Pervitin 82.

Griswold, B. L., Humoller, F. L., und McIntyre, A. R. Phosphatbestimmung in Gewebeextrakten 318.

Gross, D., siehe Albon, N.

Grosse, A. V., und Wackher, R. C. Bestimmung von Aromaten mit dem Refraktometer 151.

Gruber, jun. C. M., siehe Rieders, F.

Grünwald, A., siehe Hecht, F.

Grunert, R. R., und Phillips, P. H. Nachweis von Glutathion 394.

de Grunigen, A., siehe Hutchings, B. L.

Guarino, S., siehe Marini-Bettolo-Marconi, G.

Guerrero, A. H., siehe Scalamandre, A. A.

Guldner, W. G. Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 135. — Siehe auch Wooten, L. A.

Gusev, Tüpfelreaktion auf Kobalt 445.

Gusev, S. I., Bejles, R. G., und Sokolova, E. V. Bestimmung von Vanadin 431.

Gutmacher, G., siehe Kolthoff, I. M.

Gysling, H., siehe Schwarzenbach, G.

de Haan, P. G., siehe Lens, J.

Haber, E., und Brunner, L. Löslichkeit von Holzkohle in Natronlauge 170.

Hadden, N., siehe Perry, J. A.

Hänni, H. Bestimmung von Nitrit und Nitrat in Nahrungsmitteln 301.

Hagedorn, H., siehe Piper, E.

Hague, J. L. Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 136.

Hahn, F. L. Bestimmung der Verseifungszahl 158. — Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 297. — Reduktion von Silbersalz mit Eisen(II)-sulfat 368.

Hahn, F. L., und Klockmann, R. Potentiometrische Titrationen 331.

Halász, M., und Engl, T. Bilirubinbestimmung im Harn 397.

Hale, C. H. Polarographische Bestimmung von Mono- und Dinitroxylol 47.

Hall, L. P., siehe Brown, F.

Haller, H. L., siehe Acree, F., sowie Schechter, M. S.

Hamberg, U., siehe von Euler, U. S.

Hamence, J. H., und Taylor, G. Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure 376.

Hamilton, J. G., siehe Garrison, W. M.

Hammarberg, E. Bestimmung des Siliciums im Stahl 137.

Hanes und Isherwood. Papierchromatographische Trennung der Phosphorsäureester 208.

Hannan, R. B., siehe Hazlett, F. P.

Hanok, A., siehe Sobel, A. E.

Hanson, R. M., und Gould, C. W. Chromatographische Trennung sulfonierter Azofarbstoffe 125.

Hargreaves, Ch. A., Abrahams, M. D., und Vickery, H. B. Bestimmung von Citronensäure und d-Isocitronensäure 385.

Harris, F. J., siehe Raistrick, B.

Harrison, J. S. Bestimmung von Wachstumsfaktoren in Melassen 288.

Harrison, M. F. Natriumbestimmung in biologischem Material 457.

Harrow, L. S., siehe Jones, J. H.

Hartmann, H., siehe Beermann, Cl.

Haskins jun., A. L., Sherman, A. J., und Allen, W. M. Papierchromatographische Analyse von Progesteronpräparaten 289.

Haskins, F. A., siehe Mitchell, H. K.

Haslam, J., und Clasper, M. Analyse von nylonartigen Polymeren 232.

Haslam, J., und Sqirrell, D. C. M. Eiweißbestimmung im Urin und Liquor 396.

Hatfield, W. D., siehe Sierp, F. 374[L].

Hawes, R. C., Davis, R. R., Cary, H. H., und Beckman, A. O. Strömungs-Photometer 199.

Hawkins, M. B., siehe Feldman, C.

Hayden, H. S., siehe Decker, J. W.

Hayes, R. A., siehe Schechter, M. S.

Hazlett, F. P., Hannan, R. B., und Wells, J. H. Bestimmung von Anthracen 229.

Heagy, F. C., siehe Garner, R. J.

Hecht, F., und Bartelmus, G. Mikrobestimmung des Germaniums 423.

Hecht, F., und Donau, J. Mikrophosphatbestimmung 333.

Hecht, F., und Gründwald, A. Extraktion von Uranylnitrat mit Äther 435. — Siehe auch Gerhold, M., sowie Gottlieb, A., Schreiner, H.

Heermann, P. Färberei- und textilchemische Untersuchungen 131 [L].

Heether, M. R., siehe Shreve, O. D.

Heigl, J. J., Bell, M. F., und White, J. U. Spektrophotometrie 230.

Heinrich, H. C. Eine einfache Methode zur colorimetrischen Bestimmung der B_{12}-Vitamine. I. Mitteilung 251 [Or].

Heiremans, A., siehe Hoste, J.

Heitner, C., siehe Bobtelsky, M.

Held, K. M., siehe Gregor, H. P.

Hellingman, I. E., siehe Ketelaar, I. A. A.

Hellwig, E., siehe Boettcher, A.

Hennig, K., und Burkhardt, R. Polarographische Bestimmung von Äpfelsäure in Wein 47.

Henrich, G., siehe Bode, H.

Herasymenko, P., und Tyvonuk, Z. Polarographische Bestimmung der Äpfelsäure 46.

Hernández-Cañavate, J., siehe Sierra, F.

Herrmann, K. Gerbstoffbestimmung in Drogen 232.

Hershberg, E. B., Wolfe, J. K., und Fieser, L. F. Bestimmung von Vitamin K_1 51.

Heusghem, C. Bestimmung natürlicher Östrogene 457.

Heusghem, C., und Vliers, M. Bestimmung natürlicher Östrogene 456.

Heyrovský, J., und Berezický, S. Polarimetrische Bestimmung von Sulfat 66.

Heyrovský, J., Smoler, J., und Stastný, J. Polarographische Bestimmung der Äpfelsäure 46.

Hezel, E. Analyse von Tallöl und Tallölestern 303.

Hibbard, R. R., und Cleaves, A. P. Bestimmung von Atomgruppen in Kohlenwasserstoffen 117. — Siehe auch Spakowski, A. E.

Hiendlmaier, H., siehe Hofmann, K. A.

Higuchi, T., und Concha, J. Titrationen in Eisessiglösung 215.

Hilditch, T. P., Morton, R. A., und Riley, J. P. Bestimmung von Linolsäure 158.

Hiller, siehe van Slyke.

Hine, Ch. H., siehe Burbridge, Th. N.

Hintermaier, A. Bestimmung von Seife in Rohfett 157. — Bestimmung der waschaktiven Substanzen in Waschmitteln 158.

Hipple, J. A., siehe Gorman, J. G.

Hirsch, H., und Dawihl, W. Bestimmung von Quarz neben Silicaten 77.

Hirst, E. L., und Jones, J. K. N. Bestimmung reduzierender Zucker 202. — Siehe auch Flood, A. E.

Hiscox, F. R., und Berridge, N. J. Papierchromatographische Identifizierung niederer Fettsäuren 204.

Hiskey, F. Prinzip der Präzisions-Colorimetrie 354.

Hiskey, C. F., Rabinowitz, J., und Young, I. G. Prinzipien der Präzisions-Colorimetrie 355. — Siehe auch Young, I. G.

Hochgesang, F. P., siehe Hughes, H. R.

Hodgson, H. W., und Angel, W. Absorptionspipette für Orsatapparate 220.

Hodgson, H. W., und Glover, J. H. Tropfelektrode 276.

Hoffmann, J. I., und Lundell, G. E. F. Flüchtigkeit von Selen 19.

Hofmann, K. A., und Hiendlmaier, H. $NiO \cdot NiO_2 \cdot 2\,H_2O$ 265.

Holasek, A., siehe Flaschka, H.

Holford, Cl. J., siehe Whitnack, G. C.

Holtorff, A. F., und Koch, F. C. Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide 462.

Hopf, P. P. Imprägnierte Filterpapiere für Papierchromatographie 59.

Hornichová, E., siehe Přibil, R.

Horowitz, M. G., Davidson, H. M., Howard, F. D., und Reithel, F. J. Bestimmung der Lactose in biologischem Material 387.

Hoste, J., Heiremans, A., und Gillis, J. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer 365.

Hovorka, V., und Diviš, L. Nachweis von Quecksilber(II)-, Kupfer(II)- und Kobalt(II)-salz 373.

Howard, F. D., siehe Horowitz, M. G.

Howland, J., siehe Marriott, W. M.

Hubbard, D. M. Trennung des Wismuts von Blei 99. — Siehe auch Cholak, J.

Huditz, F., Flaschka, H., und Petzold, I. Die Fällung des Phosphat-Ions mit Magnesium neben Calcium- und anderen Metall-Ionen, sowie seine maßanalytische Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure 333 [Or].

Huebner, Ch. F. Papierchromatographische Trennung von Pyridinderivaten 286.

Hüttig, G. F., und Peter, A. Nickel (III)-hydroxyd 265.

Hughes, H. R., und Hochgesang, F. P. Bestimmung von Bleitetraäthyl durch Messung der Röntgenstrahlen-Absorption 152.

Hume, D. N., siehe Godu, R. F.

Hummel, F. C., und Willard, A. H. Eisenbestimmung in biologischem Material 442.

Humoller, F. L., siehe Griswold, B. L.

Humphrey, M. J., siehe Barker, S. B.

Hunold, G. A., siehe Borgmann, W.

Hunt jun., A. D., siehe Whitlock jr., C. M.

Hunt, H., siehe Miller, J. F.

Hunt, J. M., Wisherd, M. P., und Bonham, L. C. Infrarotspektren von Mineralien und anderen anorganischen Verbindungen 116.

Hurdelbrink, Schwefelbestimmung 187.

Husson, G. S. Bestimmung von Cyanoferrat(II) im Blut 460.

Husson, siehe Roux, E.

Hutchings, B. L., Stokstad, E. L. R., Boothe, J. H., Mowat, J. H., Waller, G. W., Angier, R. B., Semb, J., Subba Row, Y., und de Grunigen, A. Bestimmung der Folsäure 464.

Hutchinson, M. C., siehe Pillemer. L.

Iler, R. K., und Pinkney, P. S. Photometrische Bestimmung der Kieselsäure 422.

MacIlvaine. Pufferlösungen 45, 466.

Ilver, K., Johansen, O. J., und Reimers, F. Jodometrische Bestimmung von Penicillin 378.

Inghram, M. G., siehe Nier, A. O.

Ingram, G. Mikrobestimmung von C, H, S und Halogenen in organischen Verbindungen 73. — Mikro-Verbrennungsofen 71.

MacIntire, W. H., siehe Sterges, A. J.

McIntyre, A. R., siehe Griswold, B. L.

Irion, W. Stickstoffbestimmung in Pflanzenmaterial und Futtermitteln 308.

Iseri, L. T., siehe Mosher, R. E.

Isherwood, siehe Hanes.

Itano, M., siehe Mosher, R. E.

Jaboulay, B. E. Bestimmung des Schwefels in Schnelldrehstählen 135. — Bestimmung von Tantal und Niob 142. — Siehe auch Bertiaux, L.

Jacobs, M. B. Bestimmung von Alaun 315.

Jacoby, W. R., siehe Milsom, D.

Jaminet, F. Identifizierung glucosidischer Herzstärkungsmittel 286.

Jansen, A. P. Bestimmung von Riboflavin 466.

Jaroslavcev, A. L. Darstellung von N-(l-Naphtyl-4-azobenzol)-äthylendiamin 379.

Jaroslavcev, A. L., und Klimov, A. N. Penicillinbestimmung 379.

Jette, E., siehe King, C. V.

Jindra, A., und Pohorsky, J. Bestimmung von Alkaloiden durch Ionenaustausch 292.

Johann, J., siehe Schwarz, R.

Johansen, O. J., siehe Ilver, K.

Johnson, H. W., siehe Rall, J. E.

Johnson, M. J., siehe Karnovsky, M. L.

Johnson, R. A., und Kwan, F. P. Colorimetrische Bestimmung des Tellurs 11. — Spektrophotometrische Bestimmung von Tellur 433. — Siehe auch Kolthoff, I. M.

Johnson, W. C., siehe Conrad, A. L.

MacJohnston, A. W., siehe Salter, W. T.

Jones, A. G. Karl-Fischer-Reagens 300.

Jones, E. J., siehe Gorman, J. G.

Jones, J. H., Clark, G. R., und Harrow, L. S. Absorptionsvermögen von Flüssigkeiten 199.

Jones, J. K. N., siehe Flood, A. E., sowie Hirst, E. L.

Jones, L. E., und Riddick, J. A. Untersuchung von Dilan 147.

de Jong, D. J. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Juliard, A., siehe Berger, A.

Juutinen, O., siehe Tomula, E. S.

Kahane, E., siehe Cotte, J., sowie Duget, G.

Kahn, T., siehe Sternberg, J.

Kainz, G. Mikrobestimmung von Brom in organischen Substanzen 452.

Kaiser, H. Nachweis von Aceton im Harn 383.

Kakita, Y. Bestimmung von Arsen in Eisen, Stahl und Eisenerzen 138. — Siehe auch Gotô, H.

Kalvoda, R., und Zýka, J. Polarimetrische Titration von Kupfer, Thallium(I), Silber und Wolframsäure 65.

Kangas, L. R., siehe Mitchell jr., J.

Kanno, T., siehe Oka, Y.

Kanter, M., siehe im Obersteg, J.

Karl-Fischer-Methode 298; Wasserbestimmung in Xanthogenaten und Dithiocarbamaten 227; Wasserbestimmung in dunklen Erdölprodukten 149.

Karlin, K. C., siehe Lens, J.

Karnovsky, M. L., und Johnson, M. J. Papierchromatographie von Penicillin-Brühen 287.

Karr, A. E., Bowes, W. M., und Scheibel, E. G. Analyse von binären und ternären Flüssigkeitsgemischen 212.

Kaufmann, H. P. Chromatographische Bestimmungen auf dem Fettgebiet 283.

Kaufmann, H. P., und Budwig, J. Bestimmung von Ölsäure auf Papier 284. — Radiometrische Analyse in der Papierchromatographie 285.

O'Keeffe, K., und Averell, P. R. Bestimmung von Parathion 401.

Kenny, F., und Kurtz, R. B. Chemiluminiscente Indicatoren 280.

Kent, P. W., siehe Pacsu, E.

Kenyon, C., und Ovenston, T. C. J. Colorimetrische Zinnbestimmung 423.

Ketelaar, I. A. A., und Hellingman, I. E. Bestimmung von Parathion 23, 146.

Kibrick, A. S. Bestimmung der Serumeiweißkörper 395.

Kiff, P. R., siehe Fryd, C. F. M.

Kilpatrick, M. D., siehe Secor, G. E.

Kimura, K., und Murakami, Y. Bestimmung von Mangan und Cer 436. — Colorimetrische Kupferbestimmung 311.

King, C. V., und Jette, E. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

King, E. J. Eiweißbestimmung in Urin und Liquor 396.

King, E. J., Bain, D., und Pash, V. Oxydimetrische Calciumbestimmung 314. — Siehe auch Ventura, S.

Kirberger, E., siehe Frank, H.

Kirby, H., siehe Williams, R. J.

Kirchner, J. G., siehe Miller, J. M.

Kirchübel, G., siehe Valentin, J.

Kirillova, A. S., und Korschunov, I. A. Polarographische Acroleinbestimmung 47. — Siehe auch Korschunow, I. A.

Kirsten, W., und Carstens, C. Schwefelbestimmung nach Zimmermann 453.

Kislicyn, P. S., siehe Družinin, I. G.

Klaas, R. Alkoholbestimmung im Leichenblut 466.

Klein, B., siehe Franco, V.

Kleinert, T., und Srepel, E. Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure 292.

Klemm, W., Geiersberger, K., Schaeler, B., und Mindt, H. Aluminiumtelluride 11.

Klemperer, F. W., und Martin, A. P. Berylliumbestimmung in biologischem Material 313.

Klimov, A. N., siehe Jaroslavcev, A. L.

Klockmann, R., siehe Hahn, F. L.

Kneip, A., siehe d'Ans, J.

Knight, H. B., siehe Shreve, O. D.

Kobert. Gerbstoffbestimmung 233.

Koch, L., und Milligan, R. F. Analyse von p-Toluolazoarylamino-Farbstoffen 160.

Koch, F. C., siehe Holtorff, A. F.

Kochs. Schwefelbestimmung nach Carius 350.

Köszegi, D., und Barcsay, I. Gewichts- und maßanalytische Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen 349 [Or].

Kolthoff, I. M., und Gutmacher, G. Bestimmung von freiem Kohlenstoff in vulkanisiertem Gummimaterial 233.

Kolthoff, I. M., und Johnson, R. A. Polarographische Zinnbestimmung 44.

Kolthoff, I. M., und Pan, Y. D. Polarimetrische Bestimmung von Sulfat 66. — Siehe auch Orlemann.

Kordesch, K., und Marko, A. Sauerstoffbestimmung in kleinen Gasmengen 362.

Korschunow, I. A., Kirillova, A. S., Schtschennikova, M. K., und Sazanova, L. N. Polarographische Untersuchung von Sulfonamiden 50. — Siehe auch Kirillova, A. S.

Korschunov, I. A., Kuznecova, Z. B., und Schtschennikova, M. K. Polarographische Bestimmung organischer Säuren 46.

Kostjakova, A. K. Bestimmung von Acridin und Rivanol 455.

Koudela, Z., siehe Přibil, R.

Kowkabany, G. N., und Cassidy, H. G. Papiersorten für Papierchromatographie 60.

Kozelka, F. L. Spektralphotometrische Quecksilberbestimmung 80.

Kraft, G., siehe Fischer, J.

Krauss, W., siehe Brüggemann, J.

Krebs, H. A., und Eggleston, L. V. Enteiweißung von Geweben 386.

Kress, K. E. Bestimmung von Vulkanisationsbeschleunigern 233.

Kriwschlykow, N. F., und Platonow, M. S. Reaktionen von Niob und Tantal 134.

Kröger, C. Grundriß der technischen Chemie II: Technische anorganische Chemie. III: Technische Elektrochemie und Metallurgie 375 [L].

Krumholz, P., und Watzek, H. Reduktion von Silbersalz mit Eisen(II)-sulfat 368.

Kul'berg, L. M., und Mustafin, I. S. Nachweis von Aluminium 418.

Kummerer. Fluorescein als p_H-Indicator 410.

Kunze, K., siehe Vorländer, D.

Kuroda, P. K., und Sandell, E. B. Bestimmung von Chlorid in Silicatgesteinen 77.

Kursanov, D. N., und Solodkov, P. A. Darstellung von α-α'-Difurfurilidencyclohexanon 112.

Kuznecov, V. I. Farbreaktionen auf Sulfat, Selenat, Phosphat, Wolframat 432. — Nachweis von Lithium 364. — Nachweis von Vanadium(IV) 214. — Farbreaktionen organischer Reagenzien 212.

Kuznecov, V. I., und Pimenova, Z. M. Bestimmung von Gallowachs 305.

Kuznecova, Z. B., siehe Korschunov, I. A.

Kuzyatina, N. S. Quecksilberbestimmung 74.

Kwan, F. P., siehe Johnson, R. A.

Lackner, H., und Flaschka, H. Mikrobestimmung der Säurezahl 305.

Lacombe, M., und Varetto, J. Bestimmung der Einschlüsse im Stahl 134.

Lafontaine, L., siehe Auger, V.

Lamb, F. W., siehe Calingaert, G.

Lamontagne, D., siehe Giguère, P. A.

Landua, A. J., und Awapara, J. Ninhydrinreagens 206.

Lang, R., und Faude, E. Maßanalytische Tellurbestimmung 17, 18.

Langer, A. Radiometrische Titrationen 278.

Langer, A., und Fox, R. E. Massenspektrometrische Analyse von sauerstoffhaltigen Verbindungen 121.

Lapkina, N. B., und Nazarenko, V. A. Nachweis von Äthylenglykol 467.

Laplace, G., siehe Aubry, J.

Larkin, M. E., siehe Saylor, J. H.

Laroche, R. Regeln der Probenahme 300.

Laska, F. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Lassieur, A., siehe Bertiaux, L.

Lederer, M. Papierchromatographie von p_H-Indicatoren 285. — Sichtbarmachung von Chromatogrammen 127.

Leithe, W. Bestimmung der n-Paraffine in Benzinen, Ölen und Paraffinen 149. — Nitratbestimmung 428.

Lemmermann. Aluminiumbestimmung im Boden 225.

Lemoine, siehe Bertiaux, L.

Lennartz. Bestimmung der Adsorptionsaktivität von Aluminiumoxyd 127.

Lens, J., Wijmenga, H. G., Wolff, R., Karlin, R., Winkler, K. C., und de Haan, P. G. Bestimmung von Vitamin B_{12} 258. — Siehe auch Veer, W. L. C.

Leonhardi, G., siehe Rauen, H. M.

Levasseur, A. p_H-Wert nicht rein wäßriger Lösungen 220.

Leverin, H. A., siehe Sierp, F. 374

Levin, H., siehe Thomas, P. R.

Liberti, A., und de Cesaris, E. Amperometrische Titration von Kupfer 366.

Liebenow, C., und Strasser, L. Alkalischmelze von Kohle 170.

Lieber, E., siehe Zimmermann, R. P.

Linch, A. L. Analyse von Xanthogenaten und Dithiocarbamaten 227.

Lindgen, E., siehe Rodeck, H.

Lingane, J. J. Automatische Bestimmung der Hg-Mengen in Tropfelektroden 39. — Polarographie an Silberdrahtanode 44.

Lisk, R. J., siehe MacAllister, V. R.

Littwin, R. J., siehe Eggerth, A. H.

Litvinova, N. S., siehe Chlopin, N. Ja.

Ljalikov, J. S. Polarographische Bestimmung von Silber in Salzschmelzen 42.

Llacer, A. J., Sozzi, J. A. Nachweis von Kobalt 444.

Löwenstamm. Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen 350.

Long, M. C., siehe Secor, G. E. sowie White, L. M.

Longenecker, W. H. Glasträge für absteigende Papierchromatographie 59. — Verteilungschromatographie 55.

Loosjes, R. p_H-Messung in Suspensionen 219.

Lowe, E. J., siehe Raistrick, B.

Lubarsky, G. D., und Dikowa, M. G. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Lucas, R., und Grassner, F. Schwefelbestimmung in organischen Stoffen 187.

Luce, E. N., siehe Marquardt, R. P.

Lucena-Conde, F., siehe Burriel-Marti, F.

Lundell, G. E. F., siehe Hoffmann, J. I.

Lundin, J. A. Nachweis von Sulfit-Ion neben Carbonat-Ion 68.

Luszczak, A., und Reinhart, W. Bewertung von Penicillinpräparaten 378.

Lykken, L., siehe Parks, T. D.

Ma, R. M., und Fontaine, Th. D. Apparat zur Papierchromatographie 56.

Macheboeuf, M., siehe Munier, R.

Machemer, H. Kohlensäurebestimmung in Waschmitteln 155.

Mäkitie, O., siehe Vuorinen, J.

Magill, P. L., siehe Cadle, R. D.

Mahr, C., und Brömer, W. Der Nachweis von Chlorid neben den anderen Halogeniden 107 [Or].

Maier-Leibnitz, H., siehe Wieland, Th.

Malissa, H. Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 297.

Mallmann, W. L., s. Sierp, F. 374 [L].

Malmstadt, H. V., siehe Blaedel, W. J.

Malouf, E. E., und White, M. G. Colorimetrische Bestimmung von Rhenium 439.

Malpress, F. H., und Morrison, A. B. Colorimetrische Bestimmung von Lactose 388.

Mamaeva, V. V., siehe Mardasev, S. R.

Mannucci, E., siehe Bovalini, E.

Mardašev, S. R., und Mamaeva, V. V. Bestimmung von Aminodicarbonsäuren und Amiden in tierischem Gewebe 391.

Marini, E. Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Seifen 155.

Marini-Bettolo-Marconi, G., und Guarino, S. Farbentwickler für die Papierchromatographie 202.

Mark, H., siehe George, H.

Markham, R., und Smith, J. D. Papierchromatographische Technik 281.

Marko, A., siehe Kordesch, K.

Markunas, P. C., siehe Fossum, J. H.

Markus, R. L. Milchsäurebestimmung in Körperflüssigkeiten 383.

Marquardt, R. P., und Luce, E. N. Bestimmung von Divinylbenzol 230.

Marriott, W. M., und Howland, J. Calciumbestimmung 224.

Marshall, E. K., siehe Bratton, A. C.

Marshall, L. M., Orten, J. M., und Smith, A. H. Bestimmung von Asparaginsäure 393. — Siehe auch Friedberg, F.

Martin, A. J. P., siehe Baker, P. B., sowie Consdon, R., Klemperer, F. W.

Martin, F. Bestimmung von Alkalimetallen in organischen Substanzen 74.

Martin, G. J., siehe Beiler, J. M.

Martín-Arenas, S., siehe Burriel-Marti, F.

Martinez, F. B. Análisis cualitavo rápido de los cationes 354 [L].

Mason, A. C. Bestimmung von Kalium 364. — Photoelektrisches Mikronephelometer 200.

Mastell, A. E., siehe Plumb, R. C.

Mattner, J. Manganometrische Bestimmung von Bariumperoxyd 415 [Or].

Matyska, B., siehe Přibil, R.

Maxwell, R. D., siehe Garrison, W. M.

Mazo, A. A. Bestimmung von Sand in Stärke 235.

Medalia, A. T., und Byrne, B. J. Bestimmung von Cer 421.

Messinger. Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen 351.

Metzner, R. Tellur(IV)-chlorwasserstoffsäure 14.

Meunier, P. Bestimmung von Vitamin A 241.

Meunier, P., und Mitarbeiter. Bestimmung von Vitamin D 243.

Meyer, R., und Delley, R. Reaktionen auf Dichlordiphenyldichloräthylen 400.

Meyer jr., A. S., siehe Ayres, G. H.

Michel, G., siehe Goffart, G.

Miel, siehe Bertiaux, L.

Miettinen, J. K., und Virtanen, A. I. Papierchromatographie 56.

Miholić, St. Polarographische Bestimmung von Spurenelementen in Gesteinen 42.

Mikkelsen, D. S., und Toth, S. J. Magnesiumbestimmung in pflanzlichem Material 223.

Milazzo, G., und Paoloni, L. o-Dianisidin als Redoxyindicator 216.

Miller, A. D. Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander 432.

Miller, H. L., siehe Calingaert, G.

Miller, J. F., Hunt, H., und McBee, E. T. Fluorbestimmung als Bleichlorfluorid 439.

Miller, J. M., und Kirchner, J. G. „Chromatobar" 123.

Miller, W. L., Geld, J., und Quatinetz, M. Kupferbestimmung in Stahl 143.

Miller, W. L., und Wachter, L. E. Quecksilberbestimmung in Kupferlegierungen 74.

Milligan, L. H. Analyse von Gemischen der Stickoxyde, Hydrazin usw. 427.

Milligan, R. F., siehe Koch, L.

Milsom, D., Jacoby, W. R., und Rescorla, A. R. Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen 118.

Milton und Mitarbeiter. Maßanalytische Fluorbestimmung 69.

Mindt, H., siehe Klemm, W.

Miner-Liceaga, J., siehe Gaspary-Arnal, T.

Minter, C. C., und Burdy, L. M. J. Wasserstoffbestimmung in der Luft 221.

Mischonsniky, S., siehe Bleton, J.

Mitchell, H. K., und Haskins, F. A. Filterpapier-Chromatopile 60.

Mitchell jr., J., Kangas, L. R., und Seaman. W. Karl-Fischer-Verfahren 300.

Mogennan, W. D., siehe Scherrer, J. A.

Molotkova, A., und Zolotuchin, V. K. Bestimmung freier Säure in Zinnsalzen 423.

Monnier, D., Besso, Z., und Wenger, P. E. Polarographische Kaliumbestimmung im Blutserum 52.

Monnier, D., siehe Rusconi, Y.

Montignie, E. Reaktionen des Tellur(IV)-Ions 11.

Montreuil, J. Papierchromatographie reduzierender Zucker 203.

Moore, S., und Stein, W. H. Colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren 209. — Ninhydrinreagens 206.

Mora, T. P., siehe Pacsu, E.

Morette, A., und Gaudefroy, G. Bestimmung von vier- und fünfwertigem Vanadin nebeneinander 430.

Morgan, G., siehe Davies, G. R.

Moroni, E., siehe Ciusa, W.

Morrison, A. B., siehe Malpress, F. H.

Morrison, G. A., siehe Fisher, R. B.

Morse, M. L., siehe Tunnicliff, D. D.

Morton, F. Natriumbestimmung 364.

Morton, R. A., siehe Hilditch, T. P.

Mosher, R. E., Bird, E. J., und Boyle, A. J. Bestimmung von Calcium in Brucit und Magnesit 38.

Mosher, R. E., Itano, M., Boyle, A. J., Myers, G. B., und Iseri, L. T. Flammenspektrophotometrische Bestimmung des Calciums 314.

Moss, D. G. Bestimmung von Conteben im Blut 399.

Moss, J. U., siehe Beiler, J. M.

Moubasher, R., und Sina, A. Bestimmung von α-Aminosäuren 390.

Mowat, J. H., siehe Hutchings, B. L.

Müller, E., siehe Richards, T. W.

Müller, R., siehe Cremer, E.

Müller, R. H., und Clegg, D. L. Ausmessung von Chromatogrammen 57.— Automatische Papierchromatographie 57. — Fortschritte der Papierchromatographie 53, 55.

Müller, R. H., und Wise, E. N. Radiometrische Messung in der Papierchromatographie 283.

Mullowney, J., siehe Wilson, C. W.

Munier, R., und Macheboeuf, M. Mikrochromatographie von Alkaloiden 356.

Murakami, Y., siehe Kimura, K.

Murray, M., siehe Feldman, C.

Murthy, T. K. S., Lakshmana Rao, B. R., und Raghava Rao, Bh. S. V. Bestimmung von Thorium neben Uran 426.

Murty, D. S. N., und Raghava Rao, Bh. S. V. Trennung des Thoriums von den seltenen Erden 426.

Musgrave, W. K. R., siehe Ellis, J. F.

Mustafin, I. S., siehe Kul'berg, L. M.

Muylle, R., siehe Berger, A.

Myers, G. B., siehe Mosher, R. E.

Nalefski, L. A. und Takano, F. Sulfatbestimmung in biologischen Flüssigkeiten 319.

Nassi. Bestimmung von Vitamin A 243.

Naughton, J. J., und Frodyma, M. M. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 73.

Nazarenko, V. A., siehe Lapkina, N. B.

O'Neal jr., M. J. Analyse leichter Kohlenwasserstoffe 118.

Neish, A. C. Chromatographische Bestimmung der Fettsäuren 124.

Nelson, W. P., siehe Proehl, E. C.

Nesh, F., und Peacock, W. C. Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 458.

Neu, R. Nachweis von Tylose 307. — Qualitativer Phosphatnachweis 67.

Newell, J. E. Bestimmung von Styrol in Polystyrol 231.

Ney, E. P., siehe Nier, A. O.

Nicholas, J. W. Photoelektrisches Nullpunkts-Absorptiometer 200.

Nicholas, R. E. H. Chromatographische Trennung und Identifizierung von Porphyrin-Methylestern 128.

Nier, A. O. Massenspektrometrische Untersuchung von Stickstoff 119.

Nier, A. O., Ney, E. P., und Inghram, M. G. Messung des Ionenauffängerstromes 121.

Nijkamp, H. J. Chromatographische Trennung flüchtiger Fettsäuren 125.

Nikolaev, A. V., und Sorokina, A. A. Colorimetrische Lithiumbestimmung 364.

Nilsson, T., siehe Ågren, G.

Nivoli, M., siehe Castiglioni, A.

Noakes, G. E., siehe Calingaert, G.

Nordenström, B. E. W. Bestimmung kleiner Piperidinmengen 455.

Norris, T., und Fay, W. Reaktion von Tellur(IV)-Ion mit Thiosulfat 22.

Norton, J. F., siehe Sierp, F. 374 [L].

Norton, L. B., und Schmalzriedt, B. Bestimmung von DDT 146.

Norwitz, G. Elektrolytische Bestimmung von Gold 369. — Elektrolytische Bestimmung von Wismut 428. — Elektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen 367. — Elektrolytische Silberbestimmung 367.

Novic, B., siehe Seifter, S.

Nutten, A. J., siehe Belcher, R.

im Obersteg, J., und Kanter, M. Bestimmung von Kohlenoxyd in Blutspuren 316.

Odekerken, J. M., siehe Martinez, F. B. 354 [L].

Ogg, C. L., Willits, C. O., Ricciuti, C., und Connelly, J. A. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 450.

Oka, Y., und Kanno, T. Zinktitration mit Hexacyanoferrat(II) 66.

Onrust, H., und Wöstmann, B. Polarographische Bestimmung von Vitamin K_3 51.

Opfer-Schaum, R. Barbitalbestimmung im Urin 467. — Gerät zur Mikrosublimation 467.

Örtenblad, B. Penicillinbestimmung 378.

Orange, M., und Rhein, H. C. Bestimmung von Magnesium in Körperflüssigkeiten 313.

Organisation mondiale de Santé. Untersuchung technischer DDT-Proben 145.

Orlemann und Kolthoff. „Wasserwellen" in der Polarographie 39.

Orsós, S., siehe Szabó, Z.

Orten, J. M., siehe Marshall, L. M.

Osborn, G. H. Polarographische Prüfung der Reinheit von Feinchemikalien 41.

Osgood, E. E., und Graham, D. M. Bestimmung von Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin und Terramycin 380.

Ostertag, H., und Rinck, E. Colorimetrische Calciumbestimmung 370.

Ostroumov, E. A., siehe Astanina, A. A.

Ovenston, T. C. J., und Rees, W. T. Spektrophotometrische Bestimmung von Jod 441. — Siehe auch Kenyon, C.

Overell, B. G., siehe Datta, S. P.

Oza, T. M., Oza, V. T., und Dilpali, N. L. Bestimmung von Nitrit neben Hyponitrit 428.

Oza, V. T., siehe Oza, T. M.

Pacsu, E., Mora, T. P., und Kent, W. P. Papierchromatographische Trennung reduzierender Kohlenhydrate 201.

Padowetz, W. Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen 453.

Palkin, P. Trennung des Lithiums von Alkalimetallen 363.

Pályi, E., siehe Szekeres, L.

Pan, Y. D., siehe Kolthoff, I. M.

Panse, F. Nachweis von Polamidon, Dolantin und Morphin 454.

Pantelejewa, L. I., siehe Zanko, A. A.

Paoloni, L., siehe Milazzo, G.

Parker, C. A., und Goddard, A. P. Colorimetrische Aluminiumbestimmung 67.

Parks, E. B. Bestimmung von Alkohol in Blut und Urin 382.

Parks, J., siehe Fletcher, M. H.

Parks, T. D., und Lykken, L. Analyse von Produkten der Petroleumindustrie 148. — Bestimmung von Kupfer und Eisen in Ölrückständen 153. — Bestimmung von Silber in Schmierölen 153.

Parr, W. H., siehe Evans, R. A.

Parsons, D. S., siehe Fisher, R. B.

Partridge, S. M. Reagens auf Zucker 209. — Reinigung von Phenol und Collidin für papierchromatographische Zwecke 62.

Pash, V., siehe King, E. J.

Pasovskaja, G. B., siehe Toropov, A. P.

Patterson, W. J., siehe Ramsey, L. L.

Peacock, W. C., siehe Nesh, F.

Perry, J. A., Sutherland, R. G., und Hadden, N. Verhältnisverfahren der spektrophotometrischen Analyse 199.

Perry, V. G., Weddell, W. M., und Wright, E. R. Verfahren der spektrographischen Analyse 196.

Pesez, M. Bestimmung von Arylaminen im biologischen Material 389.

Peter, A., siehe Hüttig, G. F.

Peters und van Slyke. Chloridbestimmung im Serum 381.

Peterson, M. J. Bestimmung von Eisen, Magnesium und Mangan in Titan 197.

Petzold, I., siehe Huditz, F.

Philips, M. Siliciumbestimmung 161.

Phillips, P. H., siehe Grunert, R. R.

Pignard, P., siehe Gautier, J. A.

Pillemer, L., und Hutchinson, M. C. Bestimmung von Albumin 395.

Pimenova, Z. M., siehe Kuznecov, V. I.

Pin, P., siehe Cartier, P.

Pinching, G. D., siehe Bates, R. G.

Pincus, G. Nachweis von Sexualhormonen 286.

Ping Shu. Papierchromatographie von Stärkehydrolysaten 203.

Pinkney, P. S., siehe Iler, R. K.

Pino-Perez, F., siehe Burriel-Marti, F.

Pinsl, H. Chrombestimmung in Stahl 179.

Piper, E., und Hagedorn, H. Schnellbestimmung von Kobalt in Stählen 144.

Pircio, A., und Cerecedo, L. R. Pyrimidinbestimmung in der Desoxyribonucleinsäure 464.

Pirotte, J., siehe Berger, A.

Pitance, Th., siehe Goffart, G.

Platkovskaya, V. M., und Vatkina, S. G. Nachweis von Phenolen 151.

Platonow, M. S., siehe Kriwschlykow, N. F.

Plumb, R. C., Mastell, A. E., und Bersworth, F. C. Anwendung der Komplexone 334.

Pohl, F., siehe Gorbach, G.

Pohorsky, J., siehe Jindra, A.

Pokras, L., und Bernays, P. M. Bestimmung von Scandium 421.

Pollard, A. L., siehe Draper, O. J.

Pope, C. G., und Stevens, M. F. Jodometrische Aminostickstoffbestimmung 382. — Nachweis von Aminosäuren 207.

van Porat, B. T. D. Bestimmung des Serumeisens 459.

Porter, C. C., und Silber, R. H. Bestimmung von basischen Arzneien im Blutplasma 398.

Power, M. H., siehe Rall, J. E.

Přibil, R. Anwendung von Komplexonen 334, 359.

Přibil, R., und Hornychová, E. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 361.

Přibil, R., Koudela, R., und Matyska, B. Potentiometrische Bestimmungsverfahren 360.

Přibil, R., und Schneider, B. Anwendung von Komplexonen 334.

Přibil, R., und Sedlář, V. Bestimmung von Wolfram mit Oxin 361.

Price, Th. S. Persulfat-Jodidreaktion 270.

Prior, F. Chromatographie von Gasen 122.

Privalova, K. P., siehe Chlopin, N. Ja.

Prodinger, W. Farbreaktion oxydierter Mangansalzlösungen 436.

Proehl, E. C., und Nelson, W. P. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in biologischen Flüssigkeiten 37.

Pucher, G. W., Wakeman, A. J., und Vickery, H. B. Herstellung von Pflanzenextrakten 385.

Pukall, W. Eisenorthosilicat 166.

Pungor, E., siehe Schulek, E.

Purushottam, A., und Raghava Rao, Bh. S. V. Reagens auf Zirkonium 424.

Quatinetz, M., siehe Miller, W. L.

Rabinowitz, J., siehe Hiskey, C. F.

Rady, G., siehe Erdey, L.

Raistrick, B., Harris, F. J., und Lowe, E. J. Analyse von Natriumtriphosphat 376.

Rall, J. E., Johnson, H. W., Power, M. H., und Albert, A. Bestimmung von radioaktivem Jod in biologischem Material 279.

Rall, W., siehe Shaw, A. E.

Ramsey, L. L., und Patterson, W. J. Chromatographische Trennung flüchtiger Fettsäuren 125.

Ramuz, A., siehe Remy-Genneté, P.

Randles, J. E. B. Polarographie mit dem Oszillographen 40.

Rao, Lakshmana, B. R., siehe Murthy, T. K. S.

Rao, Raghava, Bh. S. V., siehe Murthy, T. K. S., Murty, D. S. N., Purushottam, A., sowie Venkataramaniah, M.

Rasmussen, R. S., siehe Tunnicliff, D. D.

Rauen, H. M., Leonhardi, G., und Buchka, M. Jodometrische Aminostickstoffbestimmung 382.

Rauscher. Bestimmung der Kohlensäure 155.

Reckendorfer, P. Bestimmung von E 605 401.

Rees, W. T., siehe Ovenston, T. C. J.

Reimers, F. p_H-Messung mit Lyphanpapieren 236. — Siehe auch Ilver, K.

Reinhart, W., siehe Luszczak, A.

Reithel, F. J., siehe Horowitz, M. G.

Reitz, L. K., O'Brien, A. S., und Davis, T. L. Colorimetrische Eisenbestimmung 443.

Remy-Genneté, P., und Bourhis, J. Bestimmung von Magnesiumoxyd 76.

Remy-Genneté, P., und Ramuz, A. Bestimmung von Magnesiumoxyd 76.

Renard, M. Papierchromatographie α-chlorierter Säuren 204.

Rescorla, A. R., siehe Milsom, D.

Revinson, D., siehe Anderson, K.

Rhein, H. C., siehe Orange, M.

Ricciardi, L., und Romano, S. Arsenbestimmung in organischen Flüssigkeiten 319.

Ricciuti, C., siehe Ogg, C. L.

Richard, A., siehe Accoyer, P.

Richards, T. W., und Müller, E. Darstellung von chlorfreiem Bromid 109.

Richardson, D. M., siehe Adams, N. G.

Richter, H., siehe Geiersberger, K.

Rickards, J. C., siehe Boxer, G. E.

Riddick, J. A., siehe Fossum, J. H. sowie Jones, L. E.

Rieders, F., und Gruber jr., C. M. Bestimmung von Tromexan 381.

Riley, J. P. Bestimmung von Fettsäuren in Ricinusölen 157. — Siehe auch Hilditch, T. P.

Rinck, E., siehe Ostertag, H.

Rinse, J. Analyse styrolisierter Öle 231.

Rius, A., und Zulueta, C. Jodometrische Persulfatbestimmung 270.

Rjazanov, J. P., und Čurmanteeva, L. V. Mikronachweis von Phosphor- und Arsensäure 428.

Robertson, J. H., siehe Simmons, W. R.

Robinson, R. G. Trennung des Wismuts von Blei 99.

Rock, S. M. Massenspektren von organischen Verbindungen 120.

Rockland, L. B., und Dunn, M. S. Aufsteigende Papierchromatographie 59. — Photometrierung der Ninhydrin-Tüpfel 206.

Rodeck, H., und Lindgen, E. Calciumbestimmung im Blutserum 314.

Roe, J. H. Harnuntersuchung 389.

Roe, J. H., Epstein, J. H., und Goldstein, N. P. Bestimmung von Inulin 388.

Roe, R. M., siehe Birks, L. S.

Rolf, D., Surtshin, A., und White, H. L. Bestimmung von Inulin 388.

Rolston, M., siehe Cadle, R. D.

Romano, S., siehe Ricciardi, L.

Rosebeek, S. Zirkuläre Papierchromatographie 282.

Rosenblatt, D. H., siehe Spaeth, E. C.

Rosenheim, A., und Daehr, H. Uranylkomplex mit Wasserstoffperoxyd 310.

Ross, R. E., siehe Brealey, L.

Roth, H. Bestimmung kleinster Schwefelmengen 239. — Bestimmung von Schwefelspuren 186.

Roux, E., und Husson. Spektrographische Bestimmung mineralischer Elemente in Erdboden und Pflanzen 197.

Rovinskij, A. E., siehe Fastovskij, V. G.

Roy Mott, W. Siliciumbestimmung 161.

Ruchadze, E., siehe Terent'ev, A. P.

Ruhemann, S. Ninhydrinreaktion 206.

Rulfs, Ch. L. Halbmikrochemische Analysenverfahren 298.

Rusconi, Y., Monnier, D., und Wenger, P. E. Polarographische Nicotinbestimmung 49.

Rutter, L. Technik der Papierchromatographie 52.

Ryan, D. E. Nachweis von Palladium, Platin und Rhodium 447. — Spektrophotometrische Bestimmung von Palladium 448.

Ryssing, E. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 37.

Rzymkowski, J. Fluorescenz-Indicatoren in Verbindung mit festen Luminophoren zur Kontrolle photographischer Bäder im Dunkeln 409 [Or].

Sá, A. M. Gewichtsanalytische Bestimmung von Palladium 448.

Saifer, A., und Clark, F. D. Calciumbestimmung in Wässern 234.

Sakaguchi, Sh. Bestimmung von Arginin 394.

de Salamanca, F. E., und Carda-Aparici, L. Bestimmung von Porphyrinen 396.

Salt, H. B. Bestimmung von Kohlenoxyd-Hämoglobin 317.

Salter, W. T., una MacJohnston, A. W. Jodbestimmung in Blutserum 458.

Samuelson, O., siehe Gabrielson, G.

Sandell, E. B. Trennung des Goldes von anderen Metallen 1. — Trennung des Kupfers von anderen Metallen 311. — Siehe auch Kuroda, P. K.

Sandermann. Trennung der Harzsäuren von Fettsäuren 304.

Sandulesco, G., siehe Girard, A.

Sass, S., und Goldenson, J. Bestimmung von Benzil 229.

Savage, D. J. Nachweis von Wasserstoffperoxyd 279.

Saylor, J. H., Deal jr., C. H., Larkin, M. E., Tavenner, M. E., und Vosburgh, W. C. Fluorbestimmung als Bleichlorfluorid 439.

Sazanova, L. N., siehe Korschunow, I. A.

Scalamandre, A. A., und Guerrero, A. H. Sulfatbestimmung im Harn 457.

Schaeffer, A., siehe Feigl, F.

Schaeler, B., siehe Klemm, W.

Schaffer, P. A., siehe Friedmann, T. E.

Schales, O., und Schales, S. S. Chloridbestimmung im Serum 381. — Siehe auch Bennett, J.

Schales, S. S., siehe Schales, O.

Schall, E. D., siehe Durso, D. F.

Scharf, R. Bestimmung von Serumeiweiß 396.

Schechter, M. S., Soloway, S. B., Hayes, R. A., und Haller, H. L. Nachweis von DDT 400.

Scheibel, E. G., siehe Karr, A. E.

Schick, A. F., siehe Burbridge, Th. N.

Schleicher, A. Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen II. 258 [Or].

Schmalzriedt, B., siehe Norton, L. B.

Schmeiser, K., siehe Wieland, Th.

Schmitt, H. J. Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 136.

Schneider, B., siehe Přibil, R.

Schneider, H. Ein Beitrag zur Extraktionsanalyse 191 [Or].

Schönamsgruber, M. Die potentiometrische Bestimmung von 0,0′-Diäthyl-0-p-Nitrophenylthiophosphat (E 605) bzw. des homologen Dimethylesters, des 0,0′-Dimethyl-0-p-Nitrophenylthiophosphats, in üblich. Handelspräparaten 23 [Or].

Schoenheimer, R., und Sperry, W. M. Bestimmung von Cholesterin 460.

Scholder, R., und Weber, H. Bildung des blauen Tetraoxykobalt(II)-Ions 444.

Schrader, G. Konstanten von Dimethyl-p-nitrophenyl-monothiophosphat 403.

Schreiner, G. E. Bestimmung von Inulin 388.

Schreiner, H., Brantner, H., und Hecht, F. Colorimetrische Goldbestimmung 368.

Schreyer, J. M., siehe Gordon, S., sowie Thompson, G. W.

Schtschennikova, M. K., siehe Korschunow, I. A.

Schtscherbakov, A. A. Eigenschaften der Antimonelektrode 218.

Schulek, E., und Endröi, P. Hypobromitbestimmung neben Hypochlorit 440. — Bestimmung von Jodid neben Chlorid und Bromid 441.

Schulek, E., und Pungor, E. Jodometrische Bromidbestimmung 440.

Schulte. Gerbstoffbestimmung 233.

Schwaer, L. Polarographische Bestimmung der Äpfelsäure 47.

Schwartz, M. C., siehe Sierp, F. 374 [L].

Schwarz, R., Johann, J., und Zörner, A. Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd nebeneinander 161 [Or].

Schwarzenbach, G., und Ackermann, H. Komplexone 333.

Schwarzenbach, G., Biedermann, W., und Bangerter, F. Komplexone 333.

Schwarzenbach, G., und Freitag, E. Komplexone 334.

Schwarzenbach, G., und Gysling, H. Spektrophotometrische Calciumbestimmung 370.

Schwerdtner, H. Bestimmung anionaktiver und kationaktiver Substanz in Waschmitteln 159.

Schwerrer, J. A., Bell, R. K., und Mogennan, W. D. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer 429.

Scott, C. G. Wasserbestimmung in dunklen Erdölprodukten 149.

Scudi. Colorimetrische Penicillinbestimmung 379.

Seaman, W., siehe Mitchell jr., J.

Seath, J., und Beamish, F. E. Spektrographische Bestimmung des Goldes 1.

Secor, G. E., Long, M. C., Kilpatrick und White, L. M. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 451.

Sedlář, V., siehe Přibil, R.

Šedivec, V., siehe Vašák, V.

Seifter, S., und Novic, B. Colorimetrische Bestimmung von Molybdat 434.

Seligson, D., und Seligson, H. Mikrostickstoffbestimmung 381.

Seligson, H., siehe Seligson, D.

Semb, J., siehe Hutchings, B. L.

Semerano, G. Polarographische Nicotinbestimmung 49.

Ševčik, A. Oszillographische Welle 40.

Shaw, A. E., und Rall, W. Vakuum-Hochfrequenzfunken-Ionenquelle 121.

Shawarbi, M. Y. Kaliumbestimmung im Boden 375.

Sheard, Ch., siehe Goodson, W. H.

Shepherd, M. Analyse von carburiertem Wassergas 132.

Sherman, A. J., siehe Haskins jr., A. L.

Shiokawa, T. Mikrobestimmung von Osmium 70.

Shreve, O. D., Heether, R. M., Knight, H. B., und Swerm, D.

Infrarot-Absorptionsspektren einiger Langketten-Fettsäuren, Ester und Alkohole 116.

Shu, Ping. Papierchromatographie von Stärkehydrolysaten 203.

Sieber, R. Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie 132 [L].

Sierp, F. Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser 374 [L].

Sierra, F., und Herńandez-Cañavate, J. o-Dianisidin als Indicator 217.

Silber, R. H., siehe Porter, C. C.

Simmons, W. R., und Robertson, J. H. Spektrophotometrische Bestimmung des Phosphors 454.

Sina, A., siehe Moubasher, R.

Sinicyn, S. N. Bestimmung organischer Säuren im Harn 383.

Sinjakova, S. I., Borovaja, M. S., und Gavrikova, K. A. Polarographische Bestimmung von Fe, Pb, Cu und Sn in Schmierölen 154.

Sinodinos, E., und Vuillaume, R. Mikrobestimmung von Adrenalin 463.

Sjöholm, O., siehe Vesterberg, R.

Sloan, G. J., siehe Vaughan, W. R.

Sluyterman, L. A. Ae., und Veenendaal, H. J. Identifizierung der Aminosäure mit p_H-Indicatorfarbstoff 206.

van Slyke. Citratpuffer 390.

van Slyke, D. D., und Folch, J. Methode der Kohlenstoffbestimmung 160.

van Slyke und Hiller. Chloridbestimmung im Serum 381.

Smith, A. H., siehe Marshall, L. M.

Smith, E. R., siehe Bates, R. G.

Smith, G. B. L., siehe Whitnack, G. C.

Smith, G. S. Strommaxima in der Polarographie 38.

Smith, J. D., siehe Markham, R.

Smith, V. A., Delaney, W. E., Tancig, W. J., und Bailie, J. C. Bestimmung von Bleitetraäthyl in Fliegerbenzin 152.

Smoler, J., siehe Heyrovsky, J.

Snijders, C. J. Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft 302.

Snyder, R. E., und Clark, R. O. Bestimmung von Phenolen in Schmierölen 151.

Sobel, A. E., und Hanok, A. Calcium- und Magnesiumbestimmung im Serum 314.

Sobel, A. E., und Sobel, B. A. Calciumbestimmung 315.

Sobel, A. E., und Werbin, H. Aktivierung von Glycerindichlorhydrin 465. — Bestimmung von Vitamin A 241.

Sobel, B. A., siehe Sobel, A. E.

Sokolova, E. V., siehe Gusev, S. I.

Soley, M. H., siehe Barker, S. B.

Solms, J., siehe Anyas-Weisz, L.

Solodkov, P. A., siehe Kursanov, D. N.

Soloway, S. Massenspektrometrische Untersuchung von Stickstoff 119.

Soloway, S. B., siehe Schechter, M. S.

Sols, A. Bestimmung von Glucose im Blut 386.

Somogyi, M. Kupferreagens auf Zukker 202, 386.

Soos. Gerbstoffbestimmung 233.

Sorokina, V. I., siehe Nikolaev, A. V.

Sorotschinskij, E. A., siehe Butjenko, G. A.

Sozzi, J. A., siehe Llacer, A. J.

Spaeth, E. C., und Rosenblatt, D. H. Chromatographie von Anthocyanidinmischungen 129.

Spakowski, A. E., Evans, A., und Hibbard, R. R. Bestimmung von Aromaten und Olefinen in Erdölfraktionen 151.

Spálenka, M. Polarimetrische Bestimmung von Sulfat 66.

Sperry, W. M., siehe Schoenheimer, R.

Spielmann, I., siehe Brunner, R.

Spielmann, P. E. Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd 161.

Spies, J. R. Bestimmung von Tryptophan 465.

Spinks, A. Bestimmung von β-Naphthoxyäthanol 399.

Spooner, C. E., siehe Belcher, R.

Sqirrell, D. C. M., siehe Haslam, J.
Sreenivasaya, M., siehe Govindarajan, V. S.
Srepel, E., siehe Kleinert, T.
Stack-Dunne, M., siehe Datta, S. P.
Stastny, J., siehe Heyrovsky, J.
Stechern, A., siehe Urban, N.
Steeg, H., siehe Ender, F.
Steger, W. Bestimmung von Quarz neben Silicaten 77.
Stein, W. H., siehe Moore, S.
Stephan, F., siehe Delaby, R.
Stephen, W. I., siehe Belcher, R.
Sterges, A. J., und MacIntire, W. H. Magnesiumbestimmung in Pflanzen 223.
Sternberg, J., Colas, J., und Kahn, T. Chromatographische Trennung der Milchbestandteile 127.
Stevens, M. F., siehe Pope, C. G.
Still, B. M., siehe Wokes, F.
Stocken, L. A., siehe Ennor, A. H.
Stokstad, E. L. R., siehe Hutchings, B. L.
Stone, G. C. H., und Goldzieher, J. W. Natriumbestimmung im Serum 310.
Strain, H. H. Chromatographische Trennungen 53.
Strasser, L., siehe Liebenow, C.
Stross. Maßanalytische Fluorbestimmung 69.
Stross, W. Polarographische Cadmiumbestimmung in Aluminiumlegierungen 43.
Stuart, R. G., siehe Atkinson, R. O.
Stuckey, R. E., siehe Atkinson, R. O.
Suárez-Acosta, R., siehe Burriel-Martí, F.
Subba Row, Y., siehe Hutchings, B. L.
Sudô, E. Bestimmung von Molybdän als Sulfid 142.
Summerson, W. H., siehe Barker, S. B.
Surtshin, A., siehe Rolf, D.
Sutherland, R. G., siehe Perry, J. A.
Swerm, D., siehe Shreve, O. D.
Swinehart, D. F. Bestimmung von Zinn(II)-chlorid und von Zinksalz 424.
Swoboda, K. Mikrochemie im Dienste des Eisenhütten- und Stahlwerkchemikers 133.
Symons, G. E., siehe Sierp, F. 374[L].
Szabó, Z. G., Csányi, L., und Galiba, H. Katalytische Studien in der analytischen Chemie. II. Mitteilung: Die jodometrische Bestimmung des Peroxysulfat-Ions mit Hilfe von Mischkatalysatoren 269 [Or].
Szabó, Z., und Orsós, S. Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels 349.
Szebellédy, L., und Tanay, I. Cerimetrische Bestimmung von Oxalat 216.
Szekeres, L., Fóti, G., und Pályi, E. Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen 349.

Takano, F., siehe Nalefski, L. A.
Talvitie, N. A. Bestimmung von Quarz neben Silicaten 77.
Tamm. Aluminiumbestimmung im Boden 225.
Tanay, I., siehe Szebellédy, L.
Tancig, W. J., siehe Smith, V. A.
Tang, C. S., siehe Elving, P. J.
Tanskanen, P., siehe Tomula, E. S.
Tashman, S. G., siehe Whitlock jr., C. M.
Tavenner, M. E., siehe Saylor, J. H.
Taylor, G., siehe Hamence, J. H.
Terent'ev, A. P., und Ruchadze, E. Bestimmung von Kupfer und Nickel 64.
Thomas, P. R., Donn, L., und Levin, H. Bestimmung von Kohlenoxyd in olefinhaltigen Wasserstoffgasen 133.
Thompson, C. N., siehe Beaven, G. H.
Thompson, G. W., und Schreyer, J. M. Bestimmung von Ferrat(VI) 443.
Thurnwald, H., und Benedetti-Pichler, A. A. Mikrophosphat-Bestimmung 333.
Tiews, J., siehe Brüggemann, J.
Tippit, D., siehe Goldthorpe, H. C.
Titova, Ju. G. Ultramikrovolumetrische Bestimmung von Silber 368.
Toennis, G., siehe Bakay, B.
Tomlinson, H. M., Aepli, O. T., und Ebert, H. M. Xylencyanol FF als Redoxindicator 217.

Tompsett, S. L. Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide im Harn 461.

Tomula, E. S., Juutinen, O., und Tanskanen, P. Über die jodometrische Titration des Nickels mit Thiosulfat 265 [Or].

Torban, M. A., siehe Cuverkalov, D. A.

Toropov, A. P., und Pasovskaja, G. B. Konduktometrische Titration von Magnesium 369.

Toth, S. J., siehe Mikkelsen, D. S.

Traldi, E., siehe Gavioli, G.

Trenner, N. R., Walker, R. W., Arison, B., und Trumbauer, C. Bestimmung von Nicotinsäure 277.

Tribalat, S. Reagens für Rhenium 438.

Troitzky, G. W. Bestimmung von Vitamin A 241.

Truhaut, R., siehe Fabre, R.

Trumbauer, C., siehe Trenner, N. R.

Trusov, V. I. Bestimmung von Cholin in biologischem Material 238.

Tsikliss, D. C. Gasabsorptionspipette 221.

Tuffly, B. L., siehe Ayres, G. H.

Tunnicliff, D. D., Rasmussen, R. S., und Morse, M. L. Spektrophotometrie 230.

Turba, F. Papierchromatographische Technik 53.

Tyvonuk, Z., siehe Herasymenko, P.

Umstätter, H. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kältemaschinenölen 149.

Urbach, K. F. Apparat zur Papierchromatographie 58.

Urban, N., und Stechern, A. Natriumbestimmung im Serum 309.

Urone, P. F., und Anders, H. K. Bestimmung von Chrom in Blut, Gewebe und Urin 320.

Usatenko, Ju. I., und Bulachova, P. A. Calciumbestimmung in Agglomerat 76.

Valentin, J., und Kirchübel, G. Chromatographische Arzneimittel- und Arzneipflanzenanalyse 127.

Varetto, J., siehe Lacombe, M.

Vašák, V., und Šedivec, V. Anwendung der Komplexone 334.

Vastagh, G. D. Bestimmung von Vitamin A 241.

Vatkina, S. G., siehe Platkovskaya, V. M.

Vaughan, W. R., Boyd, W. T., McCane, D. I., und Sloan, G. J. Massenspektrometrische Bestimmung von isotopischem Stickstoff 119.

Veenendaal, H. J., siehe Sluyterman, L. A. Ae.

Veer, W. L. C., Edelhausen, J. H., Wijmenga, H. G., und Lens, J. Darstellung von Hydroxokobalamin 257. — Vitamin B_{12} 253.

Veltman, G. H. Verfahren zur Schnellbestimmung der Phosphorsäure aller Löslichkeitsformen und Konzentrationen in Düngemitteln und Rohphosphaten mit dem lichtelektrischen Colorimeter 340 [Or].

Venkataramaniah, M., und Raghava Rao, Bh. S. V. Fällungsmittel für Zirkonium 425.

Ventura, S., und King, E. J. Bestimmung von Kupfer und Zink im Blutserum 312.

Vesterberg, R. Quecksilberbestimmung in biologischem Material 313.

Vesterberg, R., und Sjöholm, O. Bleibestimmung in biologischem Material 317. — Quecksilberbestimmung 313.

Vickery, H. B., siehe Hargreaves, Ch. A., sowie Pucher, G. W.

Vidic, E. Eine neue Schnellmethode zur Untersuchung von Urin auf Opiate und deren Derivate 81 [Or]. — Nachweis von Cliradon, Pervitin, Polamidon und Dolantin 82; Polamidon, Dolantin und Morphin 454. — Nephelometrische Morphinbestimmung 82.

Vigouroux. Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd 161.

Villanua-Fungairiño, L. Pyramidon als Reagens 211.

Virtanen, A. I., siehe Miettinen, J. K.

Vivarelli, S., siehe Cozzi, D.

Vliers, M., siehe Heusghem, C.

Vorländer, D., und Kunze, K. Darstellung von Dibenzyliden-cyclohexanon 113.

Vosburgh, W. C., siehe Saylor, J. H.

Voss, O. Monotelluropentathionsäure 22.

Voter, R. C., siehe Ferguson, R. C.

de Vries, Ch. G., siehe West, Ph. W.

Vuillaume, R., siehe Sinodinos, E.

Vuorinen, J., und Mäkitie, O. Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium 38.

Wachsmuth, H. Vitamin B_1 als Reagens 211.

Wachter, L. E., siehe Miller, W. L.

Wacker, A., siehe Weygand, F.

Wackher, R. C., siehe Grosse, A. V.

Wagner, C. E. Analyse von Bariumperoxyd 417.

Wagner, H., und Bühler, F. Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Schwefel in organischen Substanzen 451. — Siehe auch Dirscherl, A.

Wakeman, A. J., siehe Pucher, G.W.

Walker, R. W., siehe Trenner, N. R.

Wallenfels, K. Papierchromatographischer Nachweis reduzierender Zukker 201.

Waller, G. W., siehe Hutchings, B. L.

Ward. Feinfraktionierapparat 148.

Ward, D. R., siehe Feldman, C.

Ware, siehe Cronheim.

Wasserman, E., siehe Yanofsky, Ch.

Watson, J. Zinkbestimmung in Pflanzenmaterial 224.

Watson, J. P. Einstellung von Cer(IV)-sulfatlösung 216.

Watzek, H., siehe Krumholz, P.

Weber, E. Bemerkung zur Bestimmung von DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) und HCCH (Gamma-Hexachlorcyclohexan) nebeneinander durch indirekte Analyse 113 [Or]. — Nachweis von Tylose 307.

Weber, H., siehe Scholder, R.

Wechsler, H., siehe George, J.

Weddell, W. M., siehe Perry, V. G.

Weidmann, S. Polarographie mit dem Oszillographen 40.

Weingaertner, E., siehe Winnacker, K.

Weinig, E. Bestimmung von Alkohol in Leichenblut 467.

Wells. Trennung des Eisens von Kupfer 80.

Wells, J. C. Potentiometrische Mikrobestimmung von Eisen 442.

Wells, J. H., siehe Hazlett, F. P.

Wendel, K. Chromatographische Analyse von Chlorophyll-Lösungen 128.

Wender, S. H., siehe Gage, Th. B.

Wenger, P. E., siehe Monnier, D. sowie Rusconi, Y.

Werbin, H., siehe Sobel, A. E.

West, Ph. W. Anwendung organischer Reagenzien 298. — Katalytische und induzierte Reaktionen 212.

West. Ph. W., und de Vries, Ch. G. Vogels Reaktion auf Kobalt 445.

Weygand, F., Wacker, A., und Büchmann, P. Bestimmung von Vitamin B_{12} 50.

Weyl, O., siehe Le Blanc, M.

Weyl, siehe Fischer, H.

Whistler, R. L., und Durso, D. F. Chromatographische Trennung von Zuckern 122. — Siehe auch Durso, D. F.

White, Ch. E., Fletcher, M. H., und Parks, J. Bestimmung von Lithium 363.

White, H. L., siehe Rolf, D.

White, J. U., siehe Heigl, M. F.

White, L. M., und Long, M. C. Mikrobestimmung von heterocyclischem Stickstoff 450. — Siehe auch Secor, G. E.

White, M. G., siehe Malouf, E. E.

Whitehead, J. K., siehe Bentley, H. R.

Whitlock, C. M., Hunt jr., A. D., und Tashman, S. G. Bestimmung von Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin und Terramycin 380.

Whitnack, G. C., Holford, Cl. J., Gantz, E. St. Cl., und Smith, G. B. L. Bestimmung von NO und N_2O_4 427.

Wiberley, J. S. Wassermikrobestimmung 298.

Widmark, E. M. P. Alkoholbestimmung in Leichenblut 466.

Wiebke, E. F. Ammoniakbestimmung in Hydrazinlösungen 427.

Wieland, Th., und Fischer, E. Retentionsanalyse 63.

Wieland, Th., Schmeiser, K., Fischer, E., und Maier-Leibnitz, H. Radiometrische Bestimmungsmethode für α-Aminosäuren 208.

Wieland, Th., und Wirth, L. Reinigung von Phenol für chromatographische Zwecke 62.

Wijmenga, H. G., siehe Lens, J. sowie Veer, W. L. C.

Willard, A. H., siehe Hummel, F. C.

Williams, L. R. Volumetrische Magnesiumbestimmung 370.

Williams, R. J., und Kirby, H. Gerät für aufsteigende Chromatographie 59.

Williams, R. T., und Kirby, H. R_f-Werte von Indicatoren 285.

Williams, T. I. Fortschritte der Papierchromatographie 53.

Willits, C. O., siehe Ogg, C. L.

Wilson, B. C., siehe Foldes, F. F.

Wilson, C. L., siehe Al-Mahdi, A. K.

Wilson, C. W., Baier, R., Genung, D., und Mullowney, J. Bestimmung von Parathion 401.

Winkler, K. C., siehe Lens, J.

Winnacker, K., und Weingaertner, E. Chemische Technologie Band 3: Organische Technologie 222 [L].

Winzler, R. J. Manometrische Bestimmung von Lactose 388.

Wirth, L., siehe Wieland, Th.

Wise, E. N., siehe Müller, R. H.

Wise, W. S. Trennung und Bestimmung niederer Fettsäuren 124.

Wisherd, M. P., siehe Hunt, J. M.

Wöstmann, B., siehe Onrust, H.

Woiwod, A. J. Mikrobestimmungsverfahren für Aminosäuren 207.

Wokes, F., und Still, B. M. Bestimmung des Serumeiweißgehaltes 396.

Wolf, L. M., siehe Glazko, A. J.

Wolfe, J. K., siehe Hershberg, E. B.

Wolff. Kohlenoxydbestimmung 316.

Wolff, H. Bestimmung des Serumzinks 312.

Wolff, J. P. Bestimmung von Seife in Raffinatölen 157.

Wolff, N. Darstellung von α-α'-Difurfuriliden-Cyclohexanon 112.

Wolff, O. Untersuchungsmethoden von Dextrin 235.

Wolff, R., siehe Lens, J.

Wolfson, W. Q., Cohn, C., und Devaney, W. A. Gerät für aufsteigende Chromatographie 58.

Wooten, L. A., und Guldner, W. G. Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 135.

Worobjew, A. Ss. Nachweis von Chlorid neben Bromid und Jodid 107.

Wright, E. R., siehe Perry, V. G.

Yanofsky, Ch., Wasserman, E., und Bonner, D. M. Apparat zur Papierchromatographie 58.

Young, E. G., siehe Campbell, R. B.

Young, I. G., und C. F. Hiskey. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 437. — Siehe auch Hiskey, C. F.

Zanko, A. A., und Pantelejewa, L. I. Titration von Kupfer und Zink 365.

v. Zeppelin, H. Mikrobestimmung von Fluor 439.

Zeumer, H., und Fischer, W. Beitrag zur Analyse von E 605-Präparaten 401 [Or].

Zilversmit, D. B., und Davis, A. K. Bestimmung der Phospholipoide des Plasmas 461.

Zimmermann, R. P., und Lieber, E. Bestimmung der Nitraminokohlensäurederivate 226.

Zimmermann, W. Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide 462. — Schwefelbestimmung in organischen Substanzen 453.

Živopiscev, V. P. Tüpfelreaktion au Kobalt 445.

Zörner, A., siehe Schwarz, R.

Zolotuchin, V. K. Acidimetrische Berylliumbestimmung 369. — Acidimetrische Zinnbestimmung 423. — Siehe auch Molotkova, A.

Zulueta, C., siehe Rius, A.

Zwilling, J.-P., siehe Granger, C.

Zýka, J., siehe Kalvoda, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Acedicon, Bestimmung im Urin 83.

Acetaldehyd, Bestimmung 291; Bestimmung im Blut 240.

Acetarsol, Bestimmung von 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure 228.

Aceton, Bestimmung 291; Nachweis im Harn 383.

Aceton-Chloroform-Methylisobutylketon, Analyse des Gemisches 212.

p-Acetylaminobenzaldehydthiosemicarbazon, siehe Conteben.

Acetylen, siehe Stickstoff.

Acetylene, Massenspektren 120.

Acetylsalicylsäure, siehe Salicylsäure.

N-Acetylsulfanilamid, siehe Albucid.

Acidimetrie, Trioxymethyl-aminomethan als Ursubstanz 215.

Acridin (Akrichin), Bestimmung in biologischen Objekten 455.

Acrolein, polarographische Bestimmung in Glycerin 47.

Adenin, papierchromatographische Bestimmung 281; papierchromatographische Trennung von Tryptophan, Phenylalanin, p-Aminozimtsäure, Anthranilsäure 60.

Adenosin, papierchromatographische Bestimmung 281.

Adenosintriphosphorsäure, Bestimmung 318; Reaktion mit Scandium und Zirkonium 316.

Adrenalin, colorimetrische Bestimmung 463; Mikrobestimmung 463.

Äpfelsäure, papierchromatographische Bestimmung im Bier 205; polarographische Bestimmung im Wein 46.

Äther, Massenspektren 120; polarographische Bestimmung der Aldehyde und Peroxyde 41.

Ätherische Öle, polarographische Bestimmung des Aldehyd- und Ketongehaltes 48.

Äthylen, siehe Stickstoff.

Äthylenbromid, Bestimmung in Fliegerbenzin 152.

Äthylendiamintetraessigsäure, siehe Komplexone.

Äthylenglykol, Nachweis in der gerichtschemischen Analyse 467.

Agglomerat, Schnellbestimmung von Calcium 76.

Akrichin, siehe Acridin.

β-Alanin, Trennung von Panthothensäure 288; siehe auch Asparaginsäure, Phenylalanin.

Alaun, acidimetrische Bestimmung 315.

Albucid, polarographische Bestimmung 50.

Albumin, Bestimmung 395.

Aldehyde, Massenspektren 120; polarographische Bestimmung in Alkoholen 41; in Äther 41.

Alginsäure, Nachweis 307.

Alkali, Bestimmung in Seifen 155.

Alkalicarbonate, Bestimmung in Seifen 155.

Alkalichloride, Titration in Eisessiglösung 215.

Alkalimetalle 363; Bestimmung in organischen Substanzen 74; flammenphotometrische Bestimmung in Erdölen 37; siehe auch Kalium, Natrium.

Alkaloide, Bestimmung durch Ionenaustausch 292; Bestimmung im Urin 84; papierchromatographische Bestimmung 356.

Alkohol, Bestimmung im Blut und Urin 382; in Leichenblut 466.

Alkohole, Infrarot-Absorptionsspektren 116; Massenspektren 120; Bestimmung des Wassergehaltes 299; des Aldehydgehaltes 41.

Alkoholische Hydroxylgruppen, Bestimmung nach Karl Fischer 300.

Alkydharze, Analyse 231.

Aluminium, Nachweis 418; alkalimetrische Bestimmung 419; colorimetrische Bestimmung 67; papierchromatographische Bestimmung 282; potentiometrische Bestimmung 360; Trennung von Eisen 443; polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 41; spektrographische Bestimmung des Galliumgehaltes 196; Analyse von Mg-Al-Legierungen 197; Bestimmung in Kryolith 358; in Produkten der Petroleumindustrie 148; im Boden 225.

Aluminiumlegierungen, polarographische Bestimmung des Cadmiumgehaltes 43.

Aluminiumtelluride 11.

Aluminiumoxyd, Bestimmung der Adsorptionsaktivität 127.

Ameisensäure, massenspektrometrische Bestimmung 121; Trennung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure 124.

Amide, Bestimmung in tierischem Gewebe 391.

Amine, papierchromatographischer Nachweis mit Jod 62.

Aminoalkohole, papierchromatographischer Nachweis mit Jod 62.

p-Aminobenzolsulfo(4-Methyl-Thiazol)-amid(Ultraseptyl), Schwefelbestimmung 353.

5-Amino-capronsäurehydrochlorid, Bestimmung 232.

Aminodicarbonsäuren, Bestimmung 391

4-Aminodiphenylamin als Reagens 210.

p-Aminohippursäure, Bestimmung 380.

3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure, Bestimmung in Acetarsol 228.

α-Aminosäuren, Bestimmung 390.

Aminosäuren, colorimetrische Bestimmung 209; radiometrische Bestimmung 208; Ninhydrinreaktion 205, 206; Photometrierung der Ninhydrin-Tüpfel 206; Sichtbarmachung der Flecken in der Papierchromatographie 209; papierchromatographischer Nachweis mit Jod 62; papierchromatographische Identifizierung mit p_H-Indicatorfarbstoffen 206; papierchromatographische Bestimmung und Trennung 61, 63, 205, 207, 355.

p-Aminosalicylsäure, Bestimmung 381.

Aminostickstoff, jodometrische Bestimmung 382.

p-Aminozimtsäure, siehe Adenin 60.

Ammoniak, Bestimmung in Hydrazinlösung 427.

Ammoniumchlorid, Löslichkeit in organ. Mitteln. 192

Amperometrische Titrationen, Bestimmung von Kupfer und Eisen 153; von Silber 153; siehe auch polarimetrische Titrationen 65.

Analgetica, Nachweis in Leichenteilen 467.

Análisis cualitavo rápido de los cationes (Martinez) 354 [L].

Analytische Reaktionen, Kennzeichnung der Empfindlichkeit 297.

Anilin, polarographische Bestimmung des Nitrobenzolgehaltes 41.

Anionaktive Substanz, Bestimmung in Waschmitteln 159.

Anisaldehyd, polarographische Bestimmung in ätherischen Ölen 48.

Anissäure, siehe Salicylsäure.

Annatto, papierchromatographischer Nachweis 283.

Anorganische Verbindungen, Infrarot-Spektren 116.

Anthocyanidinmischungen (Malvidin, Petunidin, Delphinidin), chromatographische Analyse 129.

Anthracen, Bestimmung in Rohanthracenrückständen 229.

Anthrachinon, polarographische Bestimmung von Benzanthron 41.

Anthranilsäure, siehe Adenin.

Antimon, Nachweis mit Pyramidon 211; alkalimetrische Bestimmung 419.

Antimon-Elektrode, Eigenschaften 218.

Antimonit, percuprimetrische Bestimmung 218.

Antimonsulfid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Arginin, colorimetrische Bestimmung 394; siehe auch Asparaginsäure.

Argon, siehe auch Wasserstoff 222.

Argon-Stickstoff, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit 222.

Aromaten, Bestimmung in Erdölfraktionen 151; Massenspektren 120.

Arsen, colorimetrische Bestimmung 139; jodometrische Bestimmung 138; oxydimetrische Bestimmung 139; Bestimmung als Sulfid 138; Trennung von Kupfer 367; Bestimmung in organischen Flüssigkeiten 319; in Eisen, Stahl und Eisenerzen 138.

Arsen(III), Oxydation an der Quecksilbertropfelektrode 276.

Arsenit, percuprimetrische Bestimmung 218.

Arsensäure, Mikronachweis 428.

Arsensulfid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Arylamine, Bestimmung im biologischen Material 389.

Arzneimittel 398; Bestimmung von basischen Arzneimitteln im Blutplasma 398; chromatographische Analyse 127.

Arzneipflanzen, chromatographische Analyse 127.

Ascaridol, polarographische Bestimmung in Ol. Chenopodii 49.

Asparagin, Bestimmung 391; siehe auch Asparaginsäure.

Asparaginsäure, Bestimmung 393; Trennung von Glutaminsäure, Alanin, Arginin, Asparagin, Cystin, Glycin, Histidin, Lysin, Prolin, Serin und Threonin 208; siehe auch Prolin.

Asphalt, Schwefelbestimmung 190.

Astatin, radiochemische Bestimmung 279.

Atmosphärische Luft, Bestimmung von Benzol 302, siehe auch Luft.

Atomgruppen, Bestimmung in Kohlenwasserstoffen 117.

Atropin, papierchromatographische Bestimmung 357; Bestimmung im Urin 96.

Aureomycin, Bestimmung in Körperflüssigkeiten 380.

Autoöle, Bestimmung der Phenole 151.

Azofarbstoffe, chromatographische Trennung sulfonierter Azofarbstoffe 125.

Barbitale, Bestimmung im Urin 468; Nachweis in Leichenteilen 467.

Barbiturate, Bestimmung 400.

Barium, Bestimmung in Bleilegierungen 360.

Bariumperoxyd, manganometrische Bestimmung 415.

Basen, Bestimmung in Neutralsalzen 290.

Belladonna, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 294.

Belladonna-Präparate, Bestimmung im Urin 96.

Benzaldehyd, Bestimmung 291; polarographische Bestimmung in ätherischen Ölen 48.

Benzanthron, polarographische Bestimmung in Anthrachinon 41.

Benzidine, substituierte Benzidine als Absorptionsindicatoren 210; als Reagenzien 209.

Benzil, fluorometrische Bestimmung 229.

Benzin, Bestimmung von Bleitetraäthyl durch Messung der Röntgenstrahlen-Absorption 152; Bestimmung der n-Paraffine 149; Schwefelbestimmung 190; siehe auch Fliegerbenzin 152.

Benzindestillate, massenspektrometrische Analyse 120.

Benzoesäure, siehe Salicylsäure.

Benzol, Analyse von Benzol-Toluolgemischen 199; Bestimmung in der Luft 302.

Benzoylperoxyd, polarographische Bestimmung 48.

S-Benzylthiocarbamid-HCl, Schwefelbestimmung 353.

Berberin, polarographische Bestimmung 357.

Bernsteinsäure, papierchromatographische Bestimmung in Bier 205.

Beryllium, acidimetrische Bestimmung 369; volumetrische Bestimmung mit dem Hochfrequenztitrimeter 193; Bestimmung in biologischem Material 313; Nachweis in Mineralien und Legierungen 358.

Berylliumfluoridkomplex 357.

Betain, Oxydation 237; polarographische Bestimmung 357.

Bier, papierchromatographische Bestimmung der organischen Säuren 205.

Bilirubin, Bestimmung im Harn 397.

Biologische Flüssigkeiten, flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium 37; Mikrostickstoffbestimmung 381; Sulfatbestimmung 319.

Biologisches Material, Aufschluß 239; Bestimmung von Acridin (Akrichin) 455; von Arylaminen 389; von anorganischen Stoffen 309, 457; Berylliumspuren 313; Blei 317; Cadmium 372; Cholin 238; Citronensäure 385; Eisen 442; eiweißgebundenem Jod 458; Gentisinsäure 464; Glutathion 394; Kupfer 311; Kupfer, Silber und Wismut 301; Lactose 387; Natrium 457; Quecksilber 313; radioaktivem Jod 279; Rivanol 455; Bestimmung kleinster Schwefelmengen 239.

Biotin, Trennung von Desthiobiotin 288.

Blausäure, Nachweis mit Pyramidon 211.

Blei, Fällung mit H_2S 359; potentiometrische Bestimmung 360; Be-

stimmung kleiner Wismutgehalte 98, 99; Bestimmung in biologischem Material 317; in Fe-, Ni-, Pb-, Zn- und Cd-Salzen, in Sn, Al und Fe 41; in Produkten der Petroleumindustrie 148; polarographische Bestimmung in Gesteinen 42; in Schmierölen 154; siehe auch Wismut.

Bleiperjodat, Darstellung 437.

Bleikupferronat, Löslichkeit 99.

Bleilegierungen, Bestimmung von Barium und Calcium 360.

Bleisalze, polarographische Bestimmung des Kupfergehaltes 41.

Bleitetraäthyl, Bestimmung in Benzin durch Messung der Röntgenstrahlen-Absorption 152; Schnellbestimmung in Fliegerbenzin 152.

Blut, Nachweis mit Pyramidon 211; mit Vitamin B_1 211; Bestimmung von Acetaldehyd 240; Alkohol 382; Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin und Terramycin 380; Cadmium 372; Cholesterin 460; Chrom 320; Conteben 399; Cyanoferrat(II) 460; Galactose 387; Glucose 386; Glutathion 394; Kohlenoxyd 316; Kohlenoxyd-Hämoglobin 317; Methionin 392; Lipoiden 461; β-Naphthoxyäthanol 399; Quecksilber 313; Scandium 316; Thiosulfat 319; flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums und Natriums 36; Bestimmung in Milchsäure 385; siehe auch Körperflüssigkeiten, Leichenblut.

Blutplasma, Bestimmung von basischen Arzneien 398.

Blutserum, Bestimmung von Jod 458; Kupfer und Zink 312; Wasser 309; Mikrobestimmung des Phosphors 334; polarographische Kaliumbestimmung 52; siehe auch Serum.

Bodenextrakt, flammenphotometrische Bestimmung von Calcium 38.

Böden, Aluminiumbestimmung 225; Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure 376; des organischen und anorganischen Kohlenstoffs 160; colorimetrische Kaliumbestimmung 375.

Borax, Löslichkeit in org. Mitteln 192.

Borsäure, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Braunkohle, Schwefelbestimmung 190.

Brom, Nachweis mit Pyramidon 211; Bestimmung neben Jod 441; Bestimmung in Fliegerbenzin 152; in organischen Substanzen 451; in pflanzlichen Nahrungsmitteln 130; im Wasser 216; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 452.

Bromat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210; polarographische Bestimmung in Bromid 41.

Bromid, Darstellung von chlorfreiem Bromid 109; jodometrische Bestimmung 440; polarographische Bestimmung des Bromatgehaltes 41.

Bromid-Ion, radiometrische Titration 278.

Brucit, flammenphotometrische Bestimmung von Calcium 38.

Butter, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 125; Nachweis von Carotin 283.

Buttergelb, papierchromatographischer Nachweis 283.

Buttersäure, chromatographische Bestimmung in Butter 125; R_f-Wert 204; siehe auch Ameisensäure, Caprinsäure.

Butylbenzol, siehe Diäthylbenzol.

2-tert.-Butyl-4-methylphenol, Bestimmung in Schmierölen 151.

Cadmium, Nachweis mit Pyramidon 211; alkalimetrische Bestimmung 419; nephelometrische Mikrobestimmung 371; Bestimmung in biologischem Material 372; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 43; in Gesteinen 42; in Silberlegierungen 41; in Zinksalzen 41; potentiometrische Bestimmung 360.

Cadmiumsalze, polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 41; des Zinkgehaltes 41.

Calcium, colorimetrische Bestimmung 370; percuprimetrische Bestimmung 217; spektrophotometrische Bestimmung 370; Bestimmung in Agglomerat 76; in Bleilegierungen 360; in Flußspat 358; im Serum 314; in vulkanisierten Gummimischungen 234; flammenphotometrische Bestimmung in Bodenextrakt 38; in Brucit und Magnesit 38; im Plasma 314; Mikrobestimmung in Extrakten von Pflanzengewebe 224: nephelometrische Bestimmung in Wasser 234; siehe auch Erdalkalimetalle.

Calcium-Pektinat, siehe Pektin.

Caprinsäure, R_f-Wert 204; Bestimmung in Butter 125.

Capronsäure, R_f-Wert 204; Bestimmung in Butter 125.

Caprylsäure, R_f-Wert 204; Bestimmung in Butter 125.

N-Carbobenzoxy-2-amino-α-methyl-glycosid, R_f-Wert 202.

Carboxylgruppen, Bestimmung nach Karl Fischer 300.

Carotin, Nachweis in Butter und Schmalz 283; papierchromatographische Bestimmung in Rüböl 283.

Carvon, polarographische Bestimmung in Ol. Carvi 49.

Casein, Bestimmung von Histidin 393.

Cer, Bestimmung mit Hilfe von Silberperoxyd 436; spektrophotometrische Bestimmung 421.

Cer(IV)-sulfatlösung, Einstellung mit Natriumoxalat 216.

Cer(IV)-Titrationen, Katalyse und Induktion 261.

Ceres-Orange, papierchromatographischer Nachweis 283.

Ceres-Rot, papierchromatographischer Nachweis 283.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie (Sieber) 132 [L].

Chemische Technologie Band 3: Organische Technologie (Winnacker und Weingaertner) 222 [L].

Chinin, Bestimmung im Urin 96.

Chlor, Nachweis mit Pyramidon 211; Bestimmung in DDT 146; in organischen Substanzen 451; in pflanzlichen Nahrungsmitteln 130; im Wasser 216.

Chloramphenicol, Bestimmung in Körperflüssigkeiten 380.

Chloralhydrat, Bestimmung in DDT 146.

Chlorid, Nachweis neben den anderen Halogeniden 107; Bestimmung in reinen Chloridlösungen 440; im Serum 381; im Serum und Liquor 457; in Silicatgesteinen 77.

Chlorid-Ion, radiometrische Titration 278.

Chloroform, siehe Aceton 212.

Chlorophyll-Lösungen, chromatographische Analyse 128.

α-Chlorpropionsäure, papierchromatographische Bestimmung 204.

Cholesterin, Bestimmung in biologischem Material 460.

Cholin, polarographische Bestimmung 357; Bestimmung in biologischem Material 237, 238; in Hühnereigelb, Störlaich und Heringsfleisch 239.

Chrom, Aufschluß chromhaltiger Eisenlegierungen 134; Bestimmung in Blut, Gewebe und Urin 320; in Stahl 133, 141, 179; colorimetrische Bestimmung in Eisenerzen 79; in Glas 77; photometrische Bestimmung in Wolframstählen 179; spektrophotometrische Bestimmung im Stahl 133.

Chromat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.

Chromatographie 122; Anwendung auf dem Fettgebiet 283; Arzneimittel- und Arzneipflanzenanalyse 127; Ausmessung der Chromatogramme 57; Automatische Ausführung von Trennungen 122; Bestimmung der Absorptionsintensitätsverhältnisse im UV 124; Bestimmung der Adsorptionsaktivität von Aluminiumoxyd 127; „Chromatobar" 123; quantitative Auswertung zweidimensionaler Chromatogramme 62; Sichtbarmachung farbloser Substanzen 127; Analyse von Anthocyanidinmischungen 129; Chlorophyll-Lösungen 128; kleinen Gasmengen 122; Bestimmung von Vitamin A 129; Bestimmung und Trennung der Hexachlorcyclohexane 126; von niederen Fettsäuren 124; Porphyrin-Methylestern 128; farblosen Verbindungen an fluorescierenden Adsorbentien 122; von Metall-Ionen 129; Milchbestandteilen 127; sulfonierten Azofarbstoffen 125; Zuckerarten 122.

Chromit, percuprimetrische Bestimmung 218.

Chromlegierungen, Bestimmung von Niob 141.

Cinchona-Rinde und -Extrakt, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 293.

Citral, polarographische Bestimmung in Ol. Verbenae- 49.

Citronensäure, Bestimmung 385; Bestimmung in biologischen Materialien 385; papierchromatographische Bestimmung in Bier 205.

Cliradon, Nachweis 82.

Cocain, Bestimmung im Urin 83.

Cocarboxylase, Reaktion mit Scandium 316.

Codein, polarographische Bestimmung 357; Bestimmung im Urin 83.

Coffein, papierchromatographische Bestimmung 281; Bestimmung im Urin 96.

Colorimeter, siehe photoelektrisches Keilcolorimeter 200.

Colorimetrie, siehe Präzisions-Colorimetrie.

Conteben, Bestimmung im Blut 399.

Convallatoxin, papierchromatographischer Nachweis 286.

Coramin, siehe Diäthylnicotinamid 287.

Cortex-Cinnamoni, siehe Ol. Cinnamoni.

Crotonaldehyd, Bestimmung 291.

Cuminaldehyd, polarographische Bestimmung in ätherischen Ölen 49.

Cumolhydroperoxyd, polarographische Bestimmung 48.

Cyanid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Cyanoferrat(II), Bestimmung im Blut 460.

Cyclohexanol, siehe Cyclohexanon.

Cyclohexanon, Nachweis neben Cyclohexanol 11.

Cycloparaffine, Massenspektren 120.

Cystin, chromatographische Bestimmung 63; siehe auch Asparaginsäure.

DDT, Analyse technischer Proben 146; Bestimmung 400; Bestimmung neben Gamma-Hexachlorcyclohexan 113.

Delphinidin, siehe Anthocyanidin

Desoxyribonucleinsäure, Pyrimidinbestimmung 464.

Desthiobiotin, Trennung von Biotin 288.

Dextrin, Untersuchungsmethoden 235; siehe auch Glucose.

3,3′-Diäthylbenzidin als Reagens 210.

Diäthylbenzol, Bestimmung von Divinylbenzol in dehydriertem Diäthylbenzol 230.

Diäthylbenzole, Analyse von Gemischen der isomeren Diäthylbenzole und des sekundären Butylbenzoles 199.

Diäthylnicotinamid, papierchromatographische Trennung 286.

0,0′-Diäthyl-0-p-Nitrophenylthiophosphat (E 605), potentiometrische Bestimmung 23.

p-p′-Diaminodiphenyldisulfid, Schwefelbestimmung 353.

2,7-Diaminofluoren als Reagens 210.

o-Dianisidin, Indicator für die Silbertitration 217; Redoxindicator 216.

Dibenzyliden-cyclohexanon, Darstellung 113.

Dichlordiphenyldichloräthylen, spezifische Reaktionen 400.

Dichlordiphenyltrichloräthan, siehe DDT

Dichloressigsäure, polarographische Bestimmung 46.

Dichromat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.

Dicodid, Bestimmung im Urin 83.

Dieselölfraktionen, siehe Erdöl.

α,α′-Difurfuriliden-cyclohexanon, Darstellung 112.

Digitoxin, papierchromatographischer Nachweis 286.

Dihydrostreptomycin, volumetrische Bestimmung 380.

Dilan, Analyse 147.

Dilaudid, Bestimmung im Urin 83.

3,4-Dimethoxythioanisol, Schwefelbestimmung 353.

Dimethylamin, polarographische Bestimmung 45.

5,6,-Dimethylbenzimidazol, Bestimmung 397.

0,0′-Dimethyl-0-p-Nitrophenylthiophosphat, Bestimmung in Handelspräparaten 23; Konstanten 403.

Dimethylparathion, (Dimethyl-p-nitrophenyl-monothiophosphat), Konstanten 403; Bestimmung 23.

Dinitroxylol, polarographische Bestimmung 47.

Diolefine, Massenspektren 120.

Diosphenol, polarographische Bestimmung in Ol. Bucco 49.

Dioxan, polarographische Bestimmung des Peroxydgehaltes 41.

Dioxystearinsäure, Bestimmung in Ricinusöl 157.

Diphenyldisulfid, Schwefelbestimmung 353.

Disulfan, polarographische Bestimmung 50.

Dithiocarbamate, Bestimmung des Wassergehaltes und des Reinheitsgrades 227.

Dithizon, Absorptionskurve der CCl_4-Lösung 1.

Divinylbenzol, Bestimmung in dehydriertem Diäthylbenzol 230.

Dolantin, Nachweis 82; Nachweis im Urin 454; Bestimmung im Urin 83.

Drogen, Bestimmung des Alkaloidgehalts 292.

Düngemittel, Bestimmung der Phosphorsäure 340; flammenphotometrische Bestimmung von Kalium 37.

Edestin, Bestimmung von Histidin 393.

E 605, colorimetrische Bestimmung 23; siehe auch 0,0′-Diäthyl-0-p-Nitrophenylthiophosphat; Parathion.

E 605-Präparate, Analyse 401.

Eisen, Nachweis mit Pyramidon 211; mit Rhodanid 358; amperometrische Titration 153; colorimetrische Bestimmung 443; jodometrische Bestimmung neben Kupfer und Kobalt 69; potentiometrische Bestimmung 360, 442; Trennung von Aluminium 443; Kupfer 80; Bestimmung in biologischem Material 442; in Ölrückständen 153; in Produkten der Petroleumindustrie 148; in Plasma 459; im Serum 459; jodometrische Bestimmung im Wein oder Traubensaft 69; polarographische Bestimmung in Schmierölen 154; spektrochemische Bestimmung in Titan 197; Bestimmung des Arsen- 138, 139; Silicium- 136; Wolframgehaltes 143; polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 41.

Eisen(II)-salze, polarographische Bestimmung des Kupfergehaltes 41.

Eisen(II)-salz, Titration mit Cer(IV)-sulfat und chemiluminiscenten Indicatoren 281.

Eisen(II)-silicat, Untersuchung 166.

Eisen(II)-sulfat, polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 41; des Zinkgehaltes 41.

Eisen(III), Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.

Eisen(III)-Ionen, Fällung als Sulfit 442.

Eisenerze, Bestimmung von Arsen 138; Cr, Ni, Co und Kupfer 79; Wasserbestimmung 79.

Eisenlegierungen, Aufschluß chromhaltiger Eisenlegierungen 134; Bestimmung von Niob und Tantal 141, 142.

Eisensilicide, Bestimmung neben Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd 161.

Eisessiglösung, Titrationen 215.

Eiweiß, percuprimetrische Bestimmung 218.

Eiweißstoffe, Bestimmung im Serum 395.

Elektrochemische Methoden, Fortschritte 195.

Elementaranalyse, Entfernung der Stickoxyde 73; Mikro-Verbrennungsofen 71; Mikrobestimmung von Alkalimetallen 74; Brom 452; Chlor, Brom und Schwefel 451; heterocyclischem Stickstoff 450; Kohlenstoff und Wasserstoff 73, 450; C, H, S und Halogenen 73; Phosphor 454; Schwefel 453; Stickstoff 72; Stickstoff nach Carius 450; nach Kjeldahl 451.

Ephedrin, Bestimmung im Urin 96.

Ephetonin, Bestimmung im Urin 96.

Entmischungserscheinungen in pulverigen Körpern 300.

Erdalkalimetalle, flammenphotometrische Bestimmung in Erdölen 37; siehe auch Calcium.

Erdboden, Bestimmung mineralischer Elemente 197.

Erdöl, Bestimmung von Aromaten und Olefinen in Erdölfraktionen 151; flammenphotometrische Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen 37; Identifikation aromatischer Kohlenwasserstoffe in Dieselölfraktionen 148; Wasserbestimmung in dunklen Erdölprodukten 149; siehe auch Petroleum, Schmieröle, Transformatorenöle, Turbinenöle, Autoöle.

Erdölprodukte, Bestimmung des Wassergehaltes 299.

Erze, Bestimmung des Quarzgehaltes 78.

Ester, Infrarot-Absorptionsspektren 116; Massenspektren 120.

Essigsäure, R_f-Wert 204; siehe auch Ameisensäure.

Eukodal, Bestimmung im Urin 83.

Extraktionsanalyse 191.

Extraktionsapparat nach Eggert und Mitarb. 398.

Färberei- und textilchemische Untersuchungen (Heermann) 131 [L].

Farbreaktionen, theoretische Grundlagen der Reaktionen organischer Reagenzien mit anorganischen Ionen 212.

Feinfraktionierapparat nach Ward 148.
Ferrat(VI), Bestimmung 443.
Ferrocyanid, Bestimmung mit Permanganat 216; polarimetrische Titration 66.
Ferrolegierungen, Bestimmung des Siliciums 137.
Ferrosilicium, siehe Eisensilicide.
Ferrosiliciumschlacken, Analyse 173.
Ferrotitan, Bestimmung von Silicium 137; Vanadin 140.
Ferrovanadin, Vanadinbestimmung 431.
Fette, siehe Rohfettuntersuchung, Fettsäuren.
Fettsäuren, papierchromatographische Identifizierung 204, 283; Bestimmung durch Verteilungschromatographie 124; Infrarot-Absorptionsspektren 116; Bestimmung in Ricinusölen 157; in Seifen 155, 156; siehe auch Harzsäuren.
Feuchtigkeit, Bestimmung im Tabak 226.
Fischsperma, Pyrimidinbestimmung 464.
Flammenphotometer, Charakteristika 36.
Flammenphotometrie, Geräte 36.
Flavonol-3-Glucoside, papierchromatographische Bestimmung 356.
Fliegerbenzin, Bestimmung von Bleitetraäthyl 152.
Flores Cinnamoni, siehe Ol. Cinnamoni.
Flüssigkeitsgemische, Analyse von binären und ternären Gemischen 212.
Flugstaub, Vanadinbestimmung 430.
Fluor, Bestimmung als Bleichlorfluorid 439; maßanalytische Bestimmung 68; Mikrobestimmung 439; potentiometrische Bestimmung 439; Bestimmung in organischen Substanzen 69.
Fluorescein, p_H-Indicator 410.
Fluorescenz-Indicatoren, siehe Indicatoren.
Flußspat, Bestimmung des Calciums 358.
Formaldehyd, Bestimmung 291; Bestimmung mit Chromotropsäure 292; massenspektrometrische Bestimmung 121; polarographische Bestimmung des Furfuraldehyds 41.
Folsäure, colorimetrische Bestimmung 464.
Früchte, Bestimmung des Jodgehaltes 130.
Fruchtsäfte, Bestimmung des Pektins 297.
Fruchtzucker, Löslichkeit in organ. Mitteln 193.
Fructus Carvi, siehe Ol. Carvi.
Fructus Cumini, polarographische Bestimmung von Cuminaldehyd 48.
Fumarsäure, papierchromatographische Bestimmung in Bier 205; polarographische Bestimmung des Maleinsäuregehaltes 41.
Furfuraldehyd, polarographische Bestimmung in Formaldehyd 41.
Furfurol, Bestimmung 291.
Futtermittel, Stickstoffbestimmung 308.

Galactose, Bestimmung in Blut 387.
Gallium, spektrographische Bestimmung in Aluminium 196.
Gallowachs, colorimetrische Bestimmung 305.
Gallussäure, siehe Vanillinsäure.
Gamma-Hexachlorcyclohexan, Bestimmung neben DDT 113.
Gardinol, Nachweis 307.
Gasanalyse, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit 221, 222; siehe auch Orsatapparat.
Gase, Bestimmung des Sauerstoffs 362.
Gasolin, Bestimmung des Wassergehaltes 299.
Gelatine, polarographische Bestimmung von Phenylquecksilberacetat 41.
Genopur, Nachweis 307.
Gentisinsäure, Bestimmung in biologischem Material 464.
Gerbstoff, Bestimmung in Blatt- und Krautdrogen 232.
Gerichtschemische Analyse, Nachweis von Äthylenglykol 467.
Germanium, Mikrobestimmung 423 polarographische Bestimmung 44.
Gesteine, Bestimmung von Kieselsäure 136; Lithiumbestimmung 363; polarographische Bestimmung von Cu, Pb, Cd, Zn und Mn 42.
Gewebe, Bestimmung von Citronensäure und d-Isocitronensäure 385; von Chrom 320; der Gesamtnicotinsäure 466.
Gewebeextrakte, Bestimmung von anorganischen Phosphaten und Phosphatestern 318.

Gitoxin, papierchromatographischer Nachweis 286.

Glas, colorimetrische Chrombestimmung 77.

Glucosamin, R_f-Wert 202.

Glucose, Bestimmung im Blut 386; papierchromatographische Trennung von Maltose und Dextrinen 203.

α-Glucose-pentaacetat, R_f-Wert 202.

Glutamin, Bestimmung 391.

Glutaminsäure, siehe Asparaginsäure.

Glutathion, Reaktion mit Nitroprussidnatrium 394.

Glyceride, papierchromatographische Bestimmung und Trennung 284.

Glycerin, Bestimmung des Wassergehaltes 299; polarographische Bestimmung des Acroleins 47.

Glycin, siehe Asparaginsäure.

Glycerindichlorhydrin, Aktivierung 465; Bestimmung mit Vitamin A 465.

Glykol, Bestimmung des Wassergehaltes 299.

Glyoxal, Bestimmung 291; colorimetrische Bestimmung 292.

Gold, Farbreaktion mit Dithizon 1; Nachweis 211; colorimetrische Bestimmung 368; elektrolytische Bestimmung 369; Mikrobestimmung mit Dithizon 1; spektrographische Bestimmung 1; Titration mit Hydrochinon 210; Trennung von anderen Metallen 1.

Gräser, Bestimmung des Magnesiumgehaltes 223.

Graphit, Alkalischmelze 170.

Grundriß der technischen Chemie (Kröger) 375 [L].

Guanidine, papierchromatographischer Nachweis mit Jod 62.

Guanin, papierchromatographische Bestimmung 281.

Gummi, Bestimmung von freiem Kohlenstoff 233; Zink und Magnesium 234; Vulkanisationsbeschleunigern 233.

Gummimischungen, Bestimmung des Calciums 234.

Gußeisen, Bestimmung des Siliciums 137.

Halbmikrochemische Analysenverfahren 298.

Halogene, Bestimmung in Produkten der Petroleumindustrie 148; in organischen Verbindungen 73.

Harn, Nachweis von Aceton 383; Bestimmung von Arsen 319; Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin und Terramycin 380; Bilirubin 397; Cadmium 372; Gentisinsäure 464; Histidin 393; Inulin 388; β-Naphthoxyäthanol 399; neutralen 17-Ketosteroiden 461; organischen Säuren 383; Penicillin 380; Quecksilber 313; Piperidin 455; Sulfat 457; siehe auch Urin.

Harnsäure, papierchromatographische Bestimmung 281.

Hartlote, siehe Silberlegierungen 41.

Harzsäuren, Trennung von Fettsäuren 303.

HCCH, siehe Gamma-Hexachlorcyclohexan.

Heizöl, Bestimmung des Wassergehaltes 299.

Helium-Stickstoff, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit 222.

Heringsfleisch, Bestimmung des Cholins 239.

Herzstärkungsmittel, papierchromatographische Identifizierung 286.

Hexachlorcyclohexan, polarographische Bestimmung 41.

Hexachlorcyclohexane, chromatographische Bestimmung und Trennung 126.

Hexamethylendiamin-dihydrochlorid, Bestimmung 232.

Hexosamine, Mikrobestimmung 389.

Hexosen, siehe Zucker.

Histidin, chromatographische Bestimmung 63; Bestimmung im biologischen Material 393; siehe auch Asparaginsäure.

Hochfrequenz-Titrationen, Bestimmung von Beryllium 193; Bestimmung von Thorium 194.

Holzkohle, Löslichkeit in Natronlauge 170.

Hühnereigelb, Bestimmung des Cholins 239.

Hydrazin, Bestimmung neben Hydroxyden 427; Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in Hydrazinlösungen 427.

Hydrochinon, Bestimmung kleiner Mengen 227.

Hyoscyamin, polarographische Bestimmung 357.

Hyoscyamus, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 294.

Hypobromit, Bestimmung neben Hypochlorit 440.

Hypoxanthin, papierchromatographische Bestimmung 281.

Igepal B u. C, Nachweis 307.

Indicatoren, chemiluminiscente Indicatoren 280; Fluorescenz-Indicatoren in Verbindung mit festen Luminophoren 409, 410; substituierte Benzidine als Adsorptionsindicatoren 210; Fluorescein als p_H-Indicator 410; Naphthidin als Redoxindicator 210; o-Dianisidin 217; Luminol 281; Siloxen 280 als Indicatoren; siehe auch Redoxindicatoren.

Industriestaube, Bestimmung des Quarzgehaltes 78.

Infrarotanalyse 116; Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, (Paraffinen, Naphthenen und Aromaten) 117.

Infrarot-Spektren, von Mineralien, anorganischen Verbindungen, Langketten-Fettsäuren, Estern und Alkoholen 116.

Infrarotspektrophotometrie, Bestimmung der Nicotinsäure 277.

Insekticide 145; Wilfordin 124.

Inulin, Bestimmung in Plasma und Harn 388.

Ionenaustausch, Bestimmung der Alkaloide 292; Bestimmung von Basen und Säuren in Neutralsalzen 290; von Kalium 290; Pektinen 295; Messung des Teilchen-Volumens 290.

Ionenaustauscher, Trennung von Ketonen und Aldehyden 291.

Ipecacuanha, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 293.

Iridium, Bestimmung kleiner Mengen neben Rhodium 70.

d-Isocitronensäure, Bestimmung 385.

Isoleucin, siehe Leucin.

Isonicotinsäure, papierchromatographische Bestimmung 286.

Isoquercitrin, papierchromatographische Bestimmung 356.

Isotopenverdünnungsmethode, Bestimmung der Nicotinsäure 277.

Jod, Destillationsapparat 279; spektrophotometrische Bestimmung 441; Bestimmung neben Brom 441; Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 458; Bestimmung in Blutserum 458; in Lebensmitteln 130; siehe auch radioaktives Jod.

Jodat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210; polarographische Bestimmung in Jodid 41.

Jodid, Bestimmung neben Chlorid und Bromid 441; polarographische Bestimmung des Jodat-Gehaltes 41; radiometrische Titration 278.

Jodzahlbestimmung, papierchromatographisch 285.

KA-Pulver, Nachweis 307.

Kältefallen 303.

Kältemaschinenöle, Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes 149.

Kaffeesäure, siehe Vanillinsäure.

Kalium, Bestimmung 364; Bestimmung als Perchlorat 290; flammenphotometrische Bestimmung 37; Bestimmung im Serum 311; colorimetrische Bestimmung im Boden 375; flammenphotometrische Bestimmung in Blut und Urin 36; in biologischen Flüssigkeiten 37; in Düngemitteln 37; polarographische Bestimmung in Blutserum 52; siehe auch Alkalimetalle.

Kaliumbromid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumcarbonat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumchlorat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumchlorid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kalium-glucose-l-phosphat, R_f-Wert 202.

Kaliumjodid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumnitrat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumperchlorat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kaliumsulfat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Kationaktive Substanz, Bestimmung in Waschmitteln 159.

Ketone, Massenspektren 120.

17-Ketosteroide, Bestimmung im Harn 461.

Kieselsäure, Nachweis mit Vitamin B_1 212; photometrische Bestimmung 422; Bestimmung in Schlacken und Gesteinen 136.

Kleesorten, Bestimmung des Magnesiumgehaltes 223.

Kobalt, Bildung des blauen Tetraoxykobalt(II)-Ions 444; Nachweis 373, 444; Tüpfelreaktion 445; Vogels Reaktion 445; acidimetrische Bestimmung 445; alkalimetrische Bestimmung 419; spektrophotometrische Bestimmung 446; Trennung von Mangan 360; Nickel 360; Zink 360; colorimetrische Bestimmung in Eisenerzen 79; photometrische Bestimmung im Stahl 144; polarographische Bestimmung in Leberpräparaten 50.

Kobaltlegierungen, Bestimmung von Niob 141.

Kobaltsalze, polarographische Bestimmung des Nickelgehaltes 41.

Körperflüssigkeiten, Bestimmung von Magnesium 313; Milchsäurebestimmung 383.

Kohle, Alkalischmelze 170.

Kohlendioxyd, siehe Stickstoff.

Kohlenhydrate, papierchromatographische Trennung 201.

Kohlenoxyd, Bestimmung in Blutspuren 316; in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgasen 133.

Kohlenoxyd-Hämoglobin, Bestimmung im Blut 317.

Kohlensäure, Bestimmung in Waschmitteln 155.

Kohlenstoff, Apparat zur Kohlenstoffbestimmung 160; Bestimmung in Böden 160; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 73, 450; Bestimmung in Siliciumcarbid 422; in Stählen und Metallen 133, 135; in vulkanisiertem Gummimaterial 233.

Kohlenstoffverbindungen, Bestimmung des Schwefels 349.

Kohlenwasserstoffe, Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen 118; Bestimmung von Atomgruppen 117; Identifikation der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Dieselölfraktionen 148.

Kohlenwasserstoffgase, Bestimmung von Kohlenstoffmonoxyd 133.

Komplexone Eigenschaften und Anwendungen 334; Bestimmungs- und Trennungsmethoden von Metallen 359; Bestimmung von Phosphat-Ion 333; Metazinsäure, Wismut 359.

Konduktometrische Analyse mit gleichgerichteter Radiofrequenz 277.

Konfitüren, Bestimmung des Pektins 297.

Kreatinphosphorsäure, Bestimmung 318.

Kryolith, Bestimmung des Aluminiums 358.

Kupfer, Nachweis 211, 373; alkalimetrische Bestimmung 419; amperometrische Titration 153, 366; Bestimmung mit Salicylaldehyd und Ammoniak 64; colorimetrische Bestimmung 143; elektrolytische Bestimmung 429; polarimetrische Titration 65; potentiometrische Bestimmung 360; spektrophotometrische Bestimmung 446; elektrolytische Trennung von Arsen 367; Trennung von Eisen 80; von anderen Metallen 311; amperometrische Titration in Messing 365; Bestimmung in biologischem Material 311; im Blutserum 312; in Nahrungsmitteln 301; in Ölrückständen 153; in Produkten der Petroleumindustrie 148; in Stahl 143; in Eisenerzen 79; in Wasser, Stahl und Pflanzenaschen 365; polarographische Bestimmung in Fe-, Ni- und Pb-Salzen 41; in Gesteinen 42; in Schmierölen 154; in Silberlegierungen 41.

Kupferlegierungen, Bestimmung von Quecksilberspuren 74.

Kupfersalze, polarographische Bestimmung des Zinkgehaltes 41.

Lacke, papierchromatographische Analyse 284.

Lactose, colorimetrische Bestimmung 388; manometrische Bestimmung 388; Bestimmung in biologischem Material 387.

Lamepon 4 BK und 4 C, Nachweis 307.

Laurinsäure, R_f-Wert 204.

Lauryl-pyridinium-Verbindungen, Bestimmung waschaktiver Substanz 159.

Lebensmittel, Bestimmung des Jodgehaltes 130.

Leber, Bestimmung der Aminodicarbonsäuren 391; Bestimmung von Scandium 316.

Leberextrakt, Natriumbestimmung 457.

Leberpräparate, polarographische Kobaltbestimmung 50.

Legierungen, Berylliumnachweis 358; amperometrische Bestimmung von Kupfer und Zink 365; Mikrobestimmung von Schwefel 133; colorimetrische Analyse von Mg-Al-Legierungen 197.

Leichenblut, Alkoholbestimmung 466.

Leichenteile, Nachweis von Barbitalen und Analgetica 467.

Leonil DB, Nachweis 307.

Lepidolith, spektrochemische Rubidiumbestimmung 196.

Leucin, Trennung von Isoleucin, Phenylalanin, Methionin und Valin 208.

Limonen, Trennung von Terpinylacetat und α-Terpineol 123.

Limonit, Bestimmung des Arsens 139.

Linolsäure, Bestimmung in Ricinusöl 157.

Lipoide, Bestimmung im Blut 461.

Liquor, Bestimmung von Chlorid 457; Eiweißbestimmung 396.

Lithium, Nachweis 364; colorimetrische Bestimmung 364; Bestimmung in Gesteinen 363.

Lithiumaluminiumhydrid, Bestimmung 64.

Luft, Bestimmung von Gallowachsstaub 305; Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff 302.

Luminolindicator 281.

Lyphanpapiere zur p_H-Messung 236.

Lysin, siehe Asparaginsäure.

Magnesium, Analyse von Mg-Al-Legierungen 197; colorimetrische Bestimmung 234, 313; konduktometrische Titration 369; Mikrobestimmung 334; volumetrische Schnellbestimmung 370; Bestimmung in Körperflüssigkeiten 313; in pflanzlichem Material 223; im Serum 314; in vulkanisierten Gummimischungen 234; spektrochemische Bestimmung in Titan 197.

Magnesiumoxyd, Bestimmung 76.

Magnesit, flammenphotometrische Bestimmung von Calcium 38.

Maleinsäure, polarographische Bestimmung in Fumarsäure 41.

Maltose, siehe Glucose.

Malvidin, siehe Anthocyanidin.

Mangan, Nachweis 436, 437; colorimetrische Bestimmung 361, 436, 437; Bestimmung mit Hilfe von Silberperoxyd 436; Bestimmung von vierwertigem neben dreiwertigem Mangan 438; potentiometrische Titration mit Permanganat 437; Trennung von Ni, Co und Zn 360; Bestimmung im Stahl 141; spektrochemische Bestimmung in Titan 197; polarographische Bestimmung in Gesteinen 42.

Mangan(II)oxyd, Alkalischmelze 171.

Mannit, R_f-Werte 202.

Massenspektren, organische Verbindungen 119.

Massenspektrometrie 119; Messung des Ionenauffängerstromes 121; Vakuum-Hochfrequenz-Ionenquelle 121; Analyse von carburiertem Wassergas 132; von rostfreien Stählen 121; Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen 118; von isotopischem Stickstoff 119; von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen 120.

Medialan K, Nachweis 307.

Melassen, Bestimmung von Wachstumsfaktoren 288.

Melezitose, R_f-Wert 202.

Melibiose, R_f-Wert 202.

Mersolat, Bestimmung in Waschmitteln 159.

Messing, amperometrische Bestimmung von Kupfer und Zink 365.

Metalle, Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte 135.

Metall-Ionen, chromatographische Trennung 129.

Metaphosphat, Nachweis neben Ortho-, Pyro- und Tripolyphosphat 68; Bestimmung in Natriumtriphosphat 376.

Metazinnsäure, Bestimmung 359.

Methanol, massenspektrometrische Bestimmung 121; Schwefelbestimmung in Methanol 190.

Methionin, spektrophotometrische Bestimmung 391; siehe auch Leucin.

Methyläthylketon, Bestimmung 291.

Methylal, massenspektrometrische Bestimmung 121.

3-Methylbenzidin als Reagens 210.

N-Methylbenzidin als Reagens 210.

β-Methylcholin, Verhalten gegen Permanganat 237.

Methylformiat, massenspektrometrische Bestimmung 121.

α-Methylglykosid, R_f-Wert 202.

Methylisobutylketon, siehe Aceton.

2-Methyl-1,4-Naphthochinon, siehe Vitamin K_3.

1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidin-4-äthylketon-hydrochlorid, siehe Cliradon.

Methylpentosen, siehe Zucker.

Methylsulfonal, Schwefelbestimmung 353.

Methylxylofuranosid, R_f-Wert 202.

Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel (Gassner) 301 [L].

Mikro-Verbrennungsofen 71.

Milch, chromatographische Analyse 127; Bestimmung von Nitrit und Nitrat 301.

Milchsäure, Bestimmung in Blut 385; in Körperflüssigkeiten 383; papierchromatographische Bestimmung in Bier 205.

Milchzucker, Löslichkeit in organ. Mitteln 193.

Mineralien, Berylliumnachweis 358; Infrarot-Spektren 116; Bestimmung des Quarzgehaltes 78; Bestimmung von Zirkonium 426.

Mineralische Elemente, Bestimmung in Erdboden und Pflanzen 197.

Molybdän, Nachweis mit Pyramidon 211; Bestimmung als Sulfid 142; Bestimmung in Stahl 141, 142, 434; siehe auch Molybdat.

Molybdänsulfid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Molybdat, Nachweis neben Alkalifluorid 358; colorimetrische Bestimmung 434; siehe auch Molybdän.

Monazitsand, Bestimmung von Thorium 78.

Monochloressigsäure, papierchromatographische Bestimmung 204.

Mononitroxylol, polarographische Bestimmung 47.

Monotelluropentathionsäure 22.

Morphin, Bestimmung 82; polarographische Bestimmung 357; Nachweis in Urin 454.

„Multi-sweep-Methode", siehe Polarographie.

Nahrungsmittel, Chlor- und Brombestimmung 130; Bestimmung von Kupfer, Silber und Wismut 301; Bestimmung von Vitamin K_3 51.

Naphthalin, Bestimmung in Teerölen 305.

Naphthene, Bestimmung in Petroleum-Fraktionen 117.

Naphthidin, Redoxindicator 210.

β-Naphthoxyäthanol, Bestimmung im Blut und im Harn 399.

N-(1-Naphthyl-4-azobenzol)-äthylendiamin, Darstellung 379.

Narcotin, Bestimmung im Urin 84.

Natrium, alkalimetrische Bestimmung 364; flammenphotometrische Bestimmung 37; potentiometrische Bestimmung 364; Bestimmung in Produkten der Petroleumindustrie 148; im Serum 309, 310; flammenphotometrische Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 37; in Blut und Urin 36; siehe auch Alkalimetalle.

Natriumbromid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumcarbonat, Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln 192.

Natriumchlorid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumjodid, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumhydrogencarbonat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumoleat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumricinolat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumsalicylat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumstearat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumsulfat, Löslichkeit in organ. Mitteln 192.

Natriumtriphosphat, Analyse 376.

Neoantergan, Bestimmung 399.

Nephelometer, siehe photoelektrisches Mikronephelometer 200.

Neurin, Oxydation mit Permanganat 237.

Neutralsalze, Bestimmung der Säurereste 290.

Nickel, Nachweis mit Pyramidon 211; Nachweis in Cyankomplexen 69; Bestimmung mit Salicylaldehyd und Ammoniak 64; jodometrische Titration 265; potentiometrische Bestimmung 360; spektrophotometrische Bestimmung 446; Trennung von Zn, Mn und Co 360; Bestimmung in Eisenerzen 79; in Kobaltsalzen 41; im Stahl 133, 145, 446.

Nickel(III)-hydroxyd 265.

Nickellegierungen, Bestimmung von Niob 141.

Nickelsalze, polarographische Bestimmung des Blei- und Kupfergehaltes 41.

Nicotin, polarographische Bestimmung 49; Bestimmung im Tabak 226; im Urin 96.

Nicotinamid, papierchromatographische Bestimmung 286.

Nicotinsäure, Bestimmung durch Verdünnungsmethode mit stabilen Isotopen 277; papierchromatographische Bestimmung 286; polarographische Bestimmung 357; Bestimmung im Gewebe 466.

Nieren, Bestimmung der Aminodicarbonsäuren 391.

Niob, Reaktion mit Pyrogallol 134; Bestimmung in Eisenlegierungen 142; in hochlegierten Legierungen 141; Schnellbestimmung im Stahl 134.

Nitraminoguanidin, Bestimmung 226.

Nitraminokohlensäurederivate, Bestimmung 226.

Nitrat, Mikromaßanalytische Bestimmung 428; polarographische Bestimmung in Nitrit 41; Bestimmung in Milch 301.

Nitrit, Bestimmung neben Hyponitrit 428; Bestimmung in Milch 301; polarographische Bestimmung des Nitratgehaltes 41; Zerstörung von Nitrit 427.

Nitrobenzol, polarographische Bestimmung in Anilin 41.

Nitroguanidin, Bestimmung 226.

Nitroharnstoff, Bestimmung 226.

Nitroxylole, polarographische Bestimmung 47.

p-Nitrophenol, Bestimmung in Parathion (E 605) 24, 146.

Nitroprussidnatrium, polarimetrische Titration 66.

Noradrenalin, colorimetrische Bestimmung 463.

Nucleinsäuren, papierchromatographische Bestimmung 281, 282.

Nucleoproteide, papierchromatographische Bestimmung 282.

Nullpunkts-Absorptiometer 200.

Nux vomica, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 293.

Nylon, Typ 11, Analyse 232.

Nylonartige Polymere, Analyse 232.

Öle, Bestimmung der n-Paraffine 149; der Verseifungszahlen 158.

Ölrückstände, Bestimmung von Kupfer und Eisen 153.

Ölruß, Vanadinbestimmung 430.

Ölsäure, papierchromatographische Bestimmung 284; Bestimmung in Ricinusöl 157.

Östrogene, polarographische Bestimmung 457; Bestimmung in pharmazeutischen Spezialitäten 456.

Olefine, Massenspektren 120; Bestimmung in Erdölfraktionen 151.

Ol. Amygdalarum Amarum; Ol. Anisi; Ol. Anisi Stellati; Ol. Bucco; Ol. Carvi; Ol. Chenopoddi; Ol. Cinnamoni; Ol. Foeniculi; Ol. Laurocerasi; Ol. Menthae Pulegii; Ol. Verbenae, polarographische Untersuchung 48, 49.

Opiate, Bestimmung im Urin 81.

Organische Basen, Titration in Eisessiglösung 215.

Organische Flüssigkeit, Arsenbestimmung 319.

Organisches Material, polarographische Platinbestimmung 45.

Organische Reagenzien, Farbreaktionen mit anorganischen Ionen 212; in der analytischen Chemie 298.

Organische Säuren, Bestimmung im Harn 383; papierchromatographische Bestimmung in Bier 205; polarographische Bestimmung 46.

Organische Stoffe, Bestimmung von Schwefelspuren 186.

Organische Substanzen, maßanalytische Fluorbestimmung 69; siehe auch Elementaranalyse.

Organische Verbindungen, Massenspektren 120; massenspektrometrische Analyse sauerstoffhaltiger Verbindun-

gen 120; polarographische Bestimmung des Zinkgehaltes 41; siehe auch Elementaranalyse, Kohlenstoffverbindungen.

Orsatapparat, neuartige Absorptionspipette 220.

Orthophosphat, Bestimmung in Natriumtriphosphat 376.

Orthophosphorsäure, alkalimetrische Bestimmung 321.

Ortho-Trikresylphosphat, colorimetrische Bestimmung 306.

Osmium, Nachweis mit Pyramidon 211; Mikrobestimmung 70.

Oszillograph, siehe Polarographie.

Ouabain, papierchromatographischer Nachweis 286.

Ovoalbumin, Bestimmung von Histidin 393.

Oxalat, cerimetrische Bestimmung 216.

Oxalsäure, papierchromatographische Bestimmung in Bier 205.

Oxyprolin, papierchromatographischer Nachweis 283; chromatographische Bestimmung 63.

Palatia-Glühphosphat, Phosphorsäure-Bestimmung 347.

Palladium, Nachweis 69, 211, 447; gewichtsanalytische Bestimmung 448; spektrophotometrische Bestimmung 448.

Panthothensäure, Trennung von β-Alanin 288.

Papavarin, Bestimmung im Urin 84.

Papierchromatographie 52, 201, 281, 355; aluminiumoyxdhaltiges Filtrierpapier 129; Apparat 56; Ultrachemiskop 282; automatische Registrierung 57; Eignung verschiedener Papiersorten 60; „Filterpapier-Chromatopile“ 60; Glasträge für absteigende Chromatographie 59; imprägnierte Filterpapiere 59; Jod als Reagens zur Sichtbarmachung der Zonen 62; punktförmige Sichtbarmachung der Flecken 209; quantitative Auswertung der chromatographischen Tüpfeln 62; radiometrische Analyse 208, 283, 285; Reinigung von Collidin und Phenol für papierchromatographische Zwecke 62; Retentionsanalyse 63; Sondergerät für aufsteigende Chromatographie 58; Technik, chromatographische Trennungen, chromatographische Systeme, Geräte und Verfahren 52; universeller Farbentwickler 202; Verfahren für aufsteigende Chromatographie 59; Verteilungschromatographie 55; zirkuläre Papierchromatographie 282; Analyse von Penicillinmischungen, R_f-Werte 287; von Progesteronpräparaten 289; Bestimmung von Alkaloiden und biologischen Stickstoffbasen 356; Carotin Ceres-Orange, Ceres-Rot, Annatto, Buttergelb 283; α-chlorierten Säuren 204; Flavonol-3-Glucosiden 356; Nucleinsäuren, Nucleoproteiden, Purin- und Pyrimidinbasen, Zink und Aluminium 281, 282; p_H-Indicatoren 285; Stärkehydrolysaten 203; Wachstumsfaktoren in Melassen 288; Bestimmung und Trennung der Aminosäuren 61, 205ff., 283, 355; Nachweis von Fettsäuren, Ölsäure 284, reduzierenden Zuckern 201; Identifizierung glucosidischer Herzstärkungsmittel 286; Trennung von Fetten 204, 284, phenolischen Substanzen 285; Pyridinderivaten 286.

Paraffine, Massenspektren 120; Bestimmung in Petroleum-Fraktionen 117.

n-Paraffine, Bestimmung in Benzinen, Ölen und Paraffinen 149.

Parathion, Analyse 146; siehe auch E 605.

Pektin, Bestimmung in Konfitüren, Fruchtsäften, Zuckerrübenschnitzeln und Ca-Pektinat 297.

Pektine, Bestimmung 295.

Penicillin 377; colorimetrische, jodometrische und polarimetrische Bestimmung 378, 379; Bestimmung in Körperflüssigkeiten 380; Kulturlösungen 377; Bewertung von Präparaten 378.

Penicillin-Brühen, papierchromatographische Untersuchung 287.

Penicillinmischungen, papierchromatographische Analyse, R_f-Werte 287.

Pentosen, siehe Zucker.

Pepton, Bestimmung von Histidin 393.

Percuprimetrie 217.

Perjodat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.

Perlon, Analyse 232.

Permanganat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210; Reaktion mit Wasserstoffperoxyd 212.

Permanganattitrationen, Katalyse und Induktion 259.

Peroxyde, polarographische Bestimmung in Äther, Dioxan 41.

Peroxysulfat, jodometrische Bestimmung 269.

Persulfat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.

Pervitin, Nachweis 82.

Petroleum, Bestimmung von Paraffinen und Naphthenen 117; des Wassergehaltes 299; von einzelnen Bestandteilen in Produkten der Petroleumindustrie 148; Trennung der gesättigten Anteile von den aromatischen 150.

Petroleumfraktionen, massenspektrometrische Analyse 120.

Petunidin, siehe Anthocyanidine.

Pflanzen, Bestimmung mineralischer Elemente 197; Bestimmung von Scandium 316.

Pflanzenaschen, Bestimmung von Kupfer 365.

Pflanzenextrakte, Bestimmung von Citronensäure und d-Isocitronensäure 385.

Pflanzengewebe, Mikrobestimmung von Calcium 224.

Pflanzeninhaltsstoffe, Bestimmung kleinster Schwefelmengen 239.

Pflanzenmaterial, colorimetrische Zinkbestimmung 224; Bestimmung von Magnesium 223; Stickstoff 308.

Pflanzenprodukte, Bestimmung von Vitamin C 226.

Pflanzenschutzmittel 145.

p_H-Indicatoren, Papierchromatographie 285.

p_H-Indicator-Farbstoffe zur papierchromatographischen Identifizierung von Aminosäuren 206.

p_H-Messung 218; Eigenschaften der Antimonelektrode 218; p_H-Wert nicht rein wäßriger Lösungen 220; Messung in Kaltwellflüssigkeiten 236; in Suspensionen 219; Messung mit Lyphanpapieren 236; Standards für den Bereich hoher Acidität und hoher Alkalität 220; Vorsichtsmaßnahmen 219.

Pharmazeutische Spezialitäten, Bestimmung natürlicher Östrogene 456.

Phenole, Bestimmung in Schmierölen 151; Nachweis mit der Molybdänblaureaktion 151.

Phenolische Substanzen, Papierchromatographie 285.

Phenylalanin, Trennung von Alanin 356; siehe auch Adenin, Leucin.

Phenylquecksilberacetat, polarographische Bestimmung Gelatine 41.

Phosphat, Farbreaktionen 432; Nachweis mit Vitamin B_1 212; Nachweis neben Alkalifluorid 358; siehe auch Metaphosphat, Orthophosphat, Natriumtriphosphat.

Phosphate, qualitativer Nachweis 67; Bestimmung in Gewebeextrakten 318; in organischen Phosphaten 454.

Phosphatester, Bestimmung in Gewebeextrakten 318.

Phosphat-Ion, Bestimmung neben Calcium und anderen Metall-Ionen 333.

Phospholipoide, Bestimmung in Plasma 461.

Phosphor, Nachweis mit Pyramidon 211; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 454.

Phosphorsäure, Mikronachweis 428; colorimetrische Schnellbestimmung 340; Bestimmung im Boden, in Superphosphaten, in Thomasschlacke und Rohphosphaten 376; spektrophotometrische Bestimmung in Düngemitteln 225; siehe auch Orthophosphorsäure.

Phosphorsäureester, Trennung 208.

Phosphorsulfid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Photoelektrisches Keilcolorimeter 200.

Photoelektrisches Mikronephelometer 200.

Photoelektrisches Nullpunkts-Absorptiometer 200.

Photographische Bäder, Kontrolle mit Fluorescenz-Indicatoren 409.

Photometer, siehe Strömungs-Photometer.

Piperazin, Bestimmung 413.

Piperidin, photometrische Bestimmung in Harn 455.

Plasma, Bestimmung von Calcium 314; Cholesterin 460; Eisen 459; Inulin 388; Natrium 310; Phospholipoiden 461; Tromexan 381.

Platin, Nachweis 211, 447; polarographische Bestimmung in organischem Material 45; System Platin(IV)-chlorid-Zinn(II)-chlorid, spektrometrische Untersuchung 448.

Plumbit, percuprimetrische Bestimmung 218.

Polamidon, Nachweis 82, 454.

Polarimetrische Titrationen 65.

Polarographie 38, 276; Arbeiten mit dem Oszillographen 40; automatische Bestimmung der durch Tropfelektroden strömenden Hg-Mengen 39; Oxydation von Arsen(III) an der Quecksilbertropfelektrode 276; „Single-sweep-Methode", „Multi-sweep-Methode" 40; Strommaxima 38; Tropfelektrode 276; Verwendung der Silberdrahtanode 44; „Wasserwellen" 39; Bestimmung von Metallen und Anionen 41, 154; organischen Verbindungen 41; natürlich vorkommenden Östrogenen 457.

Polonium, siehe Radium D.

Polymerisate aus ω-Aminoundecansäure (Nylon Typ 11), Analyse 232.

Polyoxyäthylenstearat, Bestimmung 231.

Polypeptide, Sichtbarmachung der Flekken in der Papierchromatographie 208.

Polystyrol, Bestimmung von monomerem Styrol 231.

Porphyrine, Bestimmung 396.

Porphyrin-Methylester, chromatographische Trennung und Identifizierung 128.

Prästabitol, Nachweis 307.

Präzisions-Colorimetrie 354.

Probenahme, Regeln 300.

Progesteronpräparate, papierchromatographische Analyse 289.

Prolin, papierchromatographischer Nachweis 283; chromatographische Bestimmung 63; Trennung von Asparaginsäure 356; siehe auch Asparaginsäure.

Propionsäure, R_f-Wert 204; siehe auch Ameisensäure.

Protocatechusäure, chromatographische Trennung von Salicylsäure 128.

Puffer nach van Slyke 390.

Pufferlösungen nach MacIlvaine 45, 466.

Pulegon, polarographische Bestimmung Ol. Menthae Pulegii 49.

Purinbasen, papierchromatographische Bestimmung 282.

Purine, papierchromatographischer Nachweis mit Jod 62.

Pyramidon als analytisches Reagens 211.

Pyranin, Fluorescenz-Indicator 410.

Pyrimidin, Bestimmung in Desoxyribonucleinsäure 464.

Pyrimidinbasen, papierchromatographische Bestimmung 62, 282.

Pyrophosphat, Bestimmung in Natriumtriphosphat 376.

Quarz, Bestimmung neben Silicaten 77; Vanadinbestimmung 430.

Quecksilber, Nachweis 211; alkalimetrische Bestimmung 419; spektralphotometrische Bestimmung 80; Bestimmung in biologischem Material 313; in Kupferlegierungen 74; in Weizen 80;

Quecksilber(I), Bestimmung 373.

Quecksilber(II), Nachweis 373.

Quercitrin, papierchromatographische Bestimmung 356.

Radioaktive Lösungen, spektrochemische Analyse 196.

Radioaktives Jod, Bestimmung in biologischem Material 279.

Radiochemische Bestimmung von Astatin 279.

Radiometrische Messung in der Papierchromatographie 283.

Radiometrische Titrationen mit radioaktivem Silber als Indicator 278.

Radium D, Trennung von Radium E und Polonium 280.

Radium E, siehe Radium D.

Raffinate, Bestimmung von Seife 157.

Raffinose, Bestimmung in Rohzucker 202.

Raphanin, Schwefelbestimmung 353.

Reaktionen, Wichtigkeit katalytischer und induzierter Reaktionen 212.

Redoxindicatoren, o-Dianisidin 216; Xylencyanol FF 217.

Redox-Titrationen, Katalyse und Induktion 258.

Rhenium, Nachweis 438; colorimetrische Bestimmung 438.

Rhodanid, Bestimmung sehr kleiner Mengen 68; polarimetrische Titration 66.

Rhodium, Nachweis 211, 447.

Riboflavin, Bestimmung 466.

d-Ribose, R_f-Wert 202.
Ricinolsäure, Bestimmung in Ricinusöl 157.
Ricinusöle, Bestimmung der Fettsäuren 157.
Rivanol, Bestimmung in biologischem Material 455.
Robinin, papierchromatographische Bestimmung 356.
Röntgen-Fluorescenzanalyse, Bestimmung von Blei und Brom 153.
Röntgenstrahlen-Absorption, Bestimmung von Bleitetraäthyl 152.
Roheisen, siehe Eisen.
Rohfettuntersuchung, Verwendung von Bromphenolblau 157.
Rohphosphate, Bestimmung der Phosphorsäure 340, 376.
Rohzucker, Bestimmung von Raffinose 202.
Rohrzucker, Löslichkeit in organ. Mitteln 193.
Rubidium, Nachweis mit Pyramidon 211; spektrochemische Bestimmung in Lepidolith 196.
Rüböl, papierchromatographische Carotinbestimmung 283.
Rutin, papierchromatographische Bestimmung 356.

Saccharin, polarographische Bestimmung 49.
Säure, Bestimmung in Zinnsalzen 423.
Säureanhydride, Bestimmung nach Karl Fischer 300.
Säuren, Bestimmung in Neutralsalzen 290; Massenspektren 120.
Säurezahl, Mikrobestimmung 305; Bestimmung in Produkten der Petroleumindustrie 148.
Salicin, R_f-Wert 202.
Salicylaldehyd, Bestimmung 291.
Salicylsäure, chromatographische Trennung von anderen Säuren 128; Löslichkeit in organ. Mitteln 192; siehe auch Protocatechusäure.
Salzschmelzen, polarographische Bestimmung des Silbergehaltes 42.
Sand, Bestimmung in Stärke 235.
Sapogenat B, Nachweis 307.
Sauerstoff, Bestimmung in kleinen Gasmengen 362.
Scandium, Bestimmung 421; in Pflanzen und tierischen Organen 316.
Schlacken, Bestimmung von Kieselsäure 136; Vanadinbestimmung 430.
Schmalz, Nachweis von Carotin 283.
Schmierfett, Bestimmung des Wassergehaltes 299.
Schmieröle, Bestimmung der Phenole 151; von Silber 153; Fe, Pb, Cu und Sn 154.
Schnelldrehstahl, siehe Stahl.
Schwefel, Bestimmung nach W. Zimmermann 453; Bestimmung in Braunkohle, Asphalt, Zellwolle, Benzin, Teer und Methanol 190; in Pflanzeninhaltsstoffen 239; in organischen Verbindungen 73, 186, 349, 451, 453; in Legierungen und im Stahl 133, 135; Mikrobestimmung in Sulfiden 133; Löslichkeit in organ. Mitteln 192.
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in der Luft 302.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in der Luft 302.
Scopolamin, papierchromatographische Bestimmung 357.
Seifen, Bestimmung von Alkalicarbonaten und freiem Alkali 155; der Gesamtfettsäuren 155, 156; des Wassergehaltes 299; papierchromatographische Analyse 284; Bestimmung in Rohfett 157; Löslichkeit in organ. Mitteln 192; titrimetrische Seifenanalyse 156.
Selen, Flüchtigkeit 19; maßanalytische Bestimmung neben Tellur 18; Nachweis im Tellur 15; Nachweis von Tellur im Selen 15.
Selenat, Farbreaktionen 432.
Serin, siehe Asparaginsäure.
Serum, Bestimmung von Aureomycin, Chloramphenicol, Penicillin, Streptomycin, Terramycin 380; Calcium und Magnesium 314; Chlorid 381, 457; Eisen 459; Eiweißstoffen 395; Histidin 393; Kalium 37, 311; Natrium 37, 309, 310. Tromexan 381; Zink 312; siehe auch Blutserum.
Silber, Nachweis 211; amperometrische und nephelometrische Bestimmung 359; Bestimmung auf trockenem Wege 367; Mikrobestimmung 66; polarimetrische Titration 65; potentiometrische Titration 367; radiometrische Titration 278; Reduktion mit

Eisen(II)-sulfat 368; Titration mit Rhodanid 217; mit substituierten Benzidinen als Absorptionsindicatoren 210; ultramikrovolumetrische Bestimmung 368; amperometrische Bestimmung in Schmierölen 153; Bestimmung in Nahrungsmitteln 301; in Produkten der Petroleumindustrie 148; polarographische Bestimmung in Salzschmelzen 42.

Silberlegierungen, polarographische Bestimmung von Cu, Cd und Zn 41.

Silicate, Bestimmung von Quarz 77.

Silicatgesteine, Bestimmung von Chlorid 77.

Silicium, Bestimmung in Stählen, Gußeisen und Ferrolegierungen 136, 137.

Siliciumdioxyd, siehe Eisensilicide.

Siliciumcarbid, Untersuchung 167; Bestimmung von freiem Kohlenstoff 422; siehe auch Eisensilicide.

Siloxen als Indicator 280.

„Single-sweep-Methode", siehe Polarographie.

Soromin A, Af, S, Sg, Nachweis 307.

Spektralanalyse, Analyse von radioaktiven Lösungen 196; Bestimmung von Gallium und Aluminium 196; Fe, Mg und Mn in Titan 197; mineralischen Elementen in Erdboden und Pflanzen 197; Rubidium in Lepidolith 196.

Spektrographische Analyse, neues Verfahren 196.

Spektrophotometrische Analyse, Vergleich des Absorptionsvermögens von Flüssigkeiten 199.

Spektrophotometrische Analyse, Verhältnisverfahren 199.

Stärke, Bestimmung einer Beimengung von Sand 235.

Stahl, Bestimmung von Arsen 138; Chrom 179; Einschlüssen 134; Kobalt 144; Kohlenstoff 135; Kupfer 143, 365; Molybdän 142, 434; Nickel (amperometrisch) 145; Niob 141; Schwefel 135; Silicium 136, 137; Tantal und Niob 134; Vanadium 140; Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan 141; Wasserstoff 135; Wolfram 143; massenspektrometrische Analyse rostfreier Stähle 121; Mikrobestimmung von Kohlenstoff 133; Nickel 446; Schwefel 133; spektrophotometrische Schnellanalyse 133; siehe auch Eisenlegierungen, Wolframstähle.

Stickoxyd, Bestimmung neben Stickstofftetroxyd 427.

Stickoxyde, Entfernung in der Elementaranalyse 73; Nachweis mit Pyramidon 211.

Stickoxydul, Bestimmung neben andern Stickoxyden 427.

Stickstoff, Bestimmung nach Carius 450; Dumas 72; Kjeldahl 451; chromatographische Trennung von Acetylen, Äthylen, Kohlendioxyd und Vinylchlorid 122; massenspektrometrische Bestimmung von N^{15} 119; Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 381; Mikrobestimmung von heterocyclischem Stickstoff in organischen Verbindungen 450; Bestimmung in Pflanzenmaterial und Futtermitteln 308; siehe auch Aminostickstoff, Argon, Helium, Wasserstoff.

Stickstofftetroxyd, siehe Stickoxyd.

Störlaich, Bestimmung des Cholins 239.

Streptocid, polarographische Bestimmung 50.

Streptomycin, volumetrische Bestimmung 380; Bestimmung in Körperflüssigkeiten 380.

Strömungs-Photometer 199.

Stromspannungskurven, Verlauf in Lösungen 195.

Strophanthin, papierchromatographischer Nachweis 286.

Styrol, Bestimmung in Polystyrol 231.

Styrolisierte Öle, Analyse 231.

Sucrose, R_f-Wert 202.

Sulfadiazin, polarographische Bestimmung 50.

Sulfanilamid, polarographische Bestimmung 50.

Sulfanilsäure, Schwefelbestimmung 353.

Sulfapyrimidin, siehe Sulfadiazin.

Sulfat, Farbreaktionen 432; polarimetrische Bestimmung 66; Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 319; im Harn 457; in Produkten der Petroleumindustrie 148; Löslichkeit der Sulfate von Benzidin und substituierten Benzidinen 209.

Sulfathiazol, polarographische Bestimmung 50.

Sulfazol, polarographische Bestimmung 50.

Sulfid, Bestimmung neben Sulfit und Thiosulfat 432.

Sulfide, Mikrobestimmung des Schwefels 133.

Sulfidin, polarographische Bestimmung 50.

Sulfit, Nachweis neben Carbonat 68; Bestimmung sehr kleiner Mengen 68; Bestimmung neben Sulfid und Thiosulfat 432.

Sulfitablaugen, Bestimmung des vergärbaren Zuckers 235.

Sulfonal, Schwefelbestimmung 353.

Sulfonamide, Bestimmung 400; polarographische Bestimmung 50.

Sulfonaminosalicylsäure, Bestimmung 381.

Superphosphate, Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure 376.

Suspensionen, p_H-Messung 219.

Tabak, Bestimmung der Feuchtigkeit und des Nicotins 226.

Tallöle, Analyse 303.

Tallölester, Analyse 303.

Tantal, Reaktion mit Pyrogallol 134; Bestimmung in Eisenlegierungen 142; im Stahl 134.

Tb 1/698, siehe Conteben.

TCNB, siehe 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol 148.

Teerharz, viscometrische Titration 217.

Teeröle, Bestimmung von Naphthalin 305.

Tellur, colorimetrische Bestimmung 11; maßanalytische Bestimmung neben Selen 17, 18; spektrophotometrische Bestimmung 433; Nachweis im Selen 15; Nachweis von Selen im Tellur 15; Isolierung von Monotelluropentathionsäure 22.

Tellur(IV)-chlorwasserstoffsäure 14.

Tellur(IV)-Ion, Reaktionen 11; Reaktion mit Thiosulfat 22.

α-Terpineol, siehe Limonen.

Terpinylacetat, siehe Limonen.

Terramycin, Bestimmung in Körperflüssigkeiten 380.

2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol (TCNB) Bestimmung 148.

2,3,6,7-Tetramethoxythianthrendisulfon, Schwefelbestimmung 353.

Tetramethylaminohydroxyd, Verhalten gegen Permanganat 237.

Texapon W, Nachweis 307.

Thallium, amperometrische Bestimmung 359.

Thallium(I), polarimetrische Titration 65.

Thebain, polarographische Bestimmung 357.

Theobromin, papierchromatographische Bestimmung 281; polarographische Bestimmung 357.

Theophyllin, papierchromatographische Bestimmung 281; polarographische Bestimmung 357.

p-Thiolacetylamino-acetylaminobenzol als Reagens 211.

Thiomersalat, polarographische Bestimmung 41.

Thionalid, Schwefelbestimmung 353.

Thiosulfat, Bestimmung neben Sulfid und Sulfit 432; Bestimmung sehr kleiner Mengen 68; percuprimetrische Bestimmung 218.

Thomasmehl, Phosphorsäure-Bestimmung 347.

Thomasschlacke, Bestimmung der nutzbaren Phosphorsäure 376.

Thorium, Hochfrequenztitration 194; Bestimmung neben Uran 426; in Monazitsand 78; Trennung von den seltenen Erden 426.

Thoriumsalze, polarographische Bestimmung des Zinkgehaltes 41.

Threonin, siehe Asparaginsäure.

Thymus, Pyrimidinbestimmung 464.

Thyreostatische Mittel, Bestimmung 399.

Tierische Organe, Bestimmung von Scandium 316.

Tierisches Gewebe, Bestimmung der Aminodicarbonsäuren und ihrer Amide 391.

Titan, Nachweis mit Wasserstoffperoxyd 358; volumetrische Mikrobestimmung 424; spektrochemische Bestimmung von Eisen, Magnesium und Mangan in Titan 197.

Toluol, siehe Benzol.

p-Toluolazoarylamino-Farbstoffe, Bestimmung der Kupplungskomponenten 160.

Tone, Bestimmung des Quarzgehaltes 77.
Toxikologisches Material, Bestimmung von Acridin und Rivanol 456.
Transformatorenöle, Bestimmung der Phenole 151.
Traubensaft, jodometrische Eisenbestimmung 69.
Traubenzucker, Löslichkeit in organ. Mitteln 193.
Trichloressigsäure, polarographische Bestimmung 46.
Trigonellin, polarographische Bestimmung 357.
Trikresylphosphat, Bestimmung 306.
Trimethylamin, Verhalten gegen Permanganat 237.
2,4,6-Trimethylphenol, Bestimmung in Schmierölen 151.
Triodometerbirne 321.
Trional, siehe Methylsulfonal.
Trioxymethyl-aminomethan, Dissoziationskonstante 215; Ursubstanz für die Acidimetrie 215.
Tromexan, Bestimmung in Plasma und Serum 381.
Tryptophan, Bestimmung 465; chromatographische Bestimmung 63; siehe auch Adenin.
Turanose, R_f-Wert 202.
Turbinenöle, Bestimmung der Phenole 151.
Tylose, Nachweis 306.
Tyrosin, chromatographische Bestimmung 63.

Ultrarotspektroskopie, siehe Infrarot-Analyse 118.
Ultraseptyl, siehe p-Aminobenzolsulfo-(4-Methyl-Thiazol)-amid
Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie, Anwendung zur Identifikation aromatischer Kohlenwasserstoffe 148.
Uracil, papierchromatographische Bestimmung 281.
Uran, Analyse mit Röntgenstrahlen-Fluorescenz 435; colorimetrische Bestimmung 434.
Uranyl-Ion, Komplex mit Wasserstoffperoxyd 310.
Uranylnitrat, Extraktion mit Äther 435.
Urin, Bestimmung von Acridin und Rivanol 455; Alkaloiden 84; Alkohol 382; Beryllium 313; Chrom 320; Eiweiß 396; Kalium, Natrium (flammenphotometrisch) 36, 37; Methionin 392; Morphin 82; Opiaten und Derivaten 81; Thiosulfat 319; Nachweis von Polamidon, Dolantin und Morphin 454; Untersuchung auf Barbitale 467; siehe auch Harn.
Uronsäure-Carboxylgruppen, Bestimmung 295.
Ursubstanz in der Maßanalyse, Trioxymethyl-aminomethan 215.

Vakuum-Hochfrequenzfunken-Ionenquelle für Massenspektrometrie 121.
Valeriansäure, R_f-Wert 204.
Valin, siehe Leucin.
Vanadat, Nachweis mit substituierten Benzidinen 210.
Vanadin, Bestimmung von vierwertigem und fünfwertigem Vanadin nebeneinander 430; Bestimmung in Stahl und Ferrotitan 140, 141; in Ferrovanadin (gewichtsanalytisch) 431; in Schlacken, Ölruß usw. (spektrophotometrisch) 430.
Vanadium(IV), Nachweis 214.
Vanillin, Bestimmung 291.
Vanillinsäure, chromatographische Trennung von Kaffeesäure und Gallussäure, Salicylsäure 128.
Verseifungszahl, Bestimmung 158.
Verteilungschromatographie 55.
Vinkol, RT GFA, Nachweis 307.
Vinylchlorid, siehe Stickstoff.
Viscometrische Titration 217.
Vitamin A, papierchromatographischer Nachweis 283; Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden 241.
Vitamin B_1 als Reagens 211.
Vitamin B_{12}, Colorimetrische Bestimmung 251; Bestimmung von 5,6-Dimethylbenzimidazol 397: Bestimmung aus dem Kobaltgehalt 50.
Vitamin C, Bestimmung in Pflanzenprodukten 226.
Vitamin D, Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden 241.
Vitamin K_1, polarographische Bestimmung 51.
Vitamin K_3, polarographische Bestimmung 51.

Vulkanisationsbeschleuniger, Bestimmung in Gummi 233.

Warolat U, Nachweis 307.

Waschaktive Substanz, Bestimmung in Lauryl-pyridinium-Verbindungen 159

Waschmittel, Bestimmung der Kohlensäure 155; von Mersolat 159; der waschaktiven Substanzen 158; anionaktiver und kationaktiver Substanz 159.

Wasser, Amerikanische Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser (Sierp) 374 [L].

Wasser, Betrachtungen über seine Verwendung für häusliche und industrielle Zwecke (Bahlsen) 374 [L].

Wasser, Bestimmung im Blutserum 309; in Eisenerzen 79; Erdölprodukten, Alkoholen, Glykol, Glycerin, Seifen usw. 299; Kältemaschinenölen 149; Xanthogenaten und Dithiocarbamaten 227; Bestimmung nach Karl Fischer 298; Bestimmung von Calcium 234; Kupfer 365; siehe auch Feuchtigkeit.

Wassergas, Analyse von carburiertem Wassergas 132.

Wasserstoff, Bestimmung in der Luft 221; im Stahl 135; in organischen Verbindungen 73, 450.

Wasserstoff-Argon, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit 222.

Wasserstoffperoxyd, Nachweis und colorimetrische Bestimmung 279; polarographische Bestimmung 41; Reaktion mit Permanganat 212, 416.

Wasserstoff-Stickstoff, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit 222.

Wein, jodometrische Eisenbestimmung 69; polarographische Bestimmung der Äpfelsäure 46.

Weizen, Bestimmung des Quecksilbergehaltes 80.

Witolat, Nachweis 307.

Wilfordin, chromatographische Analyse 124.

Wismut, Nachweis mit Pyramidon 211; elektrolytische Bestimmung 428; potentiometrische Bestimmung 360, 429; Bestimmung neben Blei 359; Trennung von großen Bleimengen 99; Bestimmung in Blei 98; in Nahrungsmitteln 301.

Wismutkupferronat, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln 99.

Wismutperjodat, Darstellung 437.

Wolfram, Bestimmung und Trennung als Oxinat 361; gewichts- und maßanalytische Bestimmung in Eisen und Stahl 141, 143.

Wolframat, Farbreaktionen 432; Nachweis neben Alkalifluorid 358.

Wolframsäure, polarimetrische Titration 65.

Wolframstähle, photometrische Chrombestimmung 179.

Xanthin, papierchromatographische Bestimmung 281.

Xanthogenate, Bestimmung des Wassergehaltes und des Reinheitsgrades 227.

Xanthorhamnin, papierchromatographische Bestimmung 356.

Xylencyanol FF, Verwendung als Redoxindicator 217.

Xylole, Analyse der Gemische der isomeren Xylole 199.

Yohimbin, polarographische Bestimmung 357.

Zellwolle, Schwefelbestimmung 190.

Zimtaldehyd, polarographische Bestimmung in Ol. Cinnamoni 49.

Zimtsäure, Trennung von Salicylsäure 128.

Zink, Nachweis mit Pyramidon 211; mit Vitamin B_1 211; alkalimetrische Bestimmung 419; Bestimmung mit Dithizon 371; nephelometrische Bestimmung 371; papierchromatographischer Nachweis 282; polarographische Bestimmung neben Eisen und Kupfer 43; potentiometrische Bestimmung 360, 424; Titration mit Cyanoferrat(II) 66, 210; Trennung von Kobalt und Nickel 360; Mangan und Nickel 359, 360; amperometrische Titration in Messing 365; Bestimmung im Blutserum 312; in vulkanisierten Gummimischungen 234; colorimetrische Bestimmung in Pflanzenmaterial 224; polarographische Bestimmung in Fe-, Cd-, Cu-, Th-Salzen und organ. Verbindungen 41; in Gesteinen 42; in Silberlegierungen 41.

Zinksalze, polarographische Bestimmung des Bleigehaltes 41; des Cadmiumgehaltes 41.

Zinn, acidimetrische Bestimmung 423; Bestimmung mit Permanganat 216; colorimetrische Bestimmung 423; polarographische Bestimmung neben Blei 44; in Schmierölen 154; des Bleigehaltes 41; spektrophotometrische Untersuchung des Systems Platin(IV)-chlorid-Zinn(II)-chlorid 448.

Zinn(II)-chlorid, potentiometrische Bestimmung 424.

Zinnsulfid, percuprimetrische Bestimmung 218.

Zirkonium, Nachweis mit Pyramidon 211; Bestimmung in Mineralien 425; selektives Reagens auf Zirkonium 424; spezifisches Fällungsmittel 425.

Zucker, chromatographische Trennung 122; oxydimetrische Bestimmung mit Perjodat 202; papierchromatographischer Nachweis 201; papierchromatographische Trennung 203; Sichtbarmachung der Flecken in der Papierchromatographie 208; Kupferreagens nach Somogyi 202, 386; Reagens nach Partridge 209; Bestimmung in Sulfitablaugen 235; siehe auch Kohlenhydrate, Rohzucker.

Zuckerarten 386; Löslichkeit in organ. Mitteln 193.

Zuckerrüben, Bestimmung des Pektins 297.